DARSTELLUNG UND STRUKTURELLE UNTERSUCHUNG VON GOLD-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN EIN BEITRAG ZUR KLÄRUNG DER KONSTITUTION DES KNALLGOLDS

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Hans-Norbert Adams
aus Elgersburg
1980

DARSTELLUNG UND STRUKTURELLE UNTERSUCHUNG VON GOLD-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN EIN BEITRAG ZUR KLÄRUNG DER KONSTITUTION DES KNALLGOLDS

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Hans-Norbert Adams
aus Elgersburg
1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Februar 1980
Dekan: Professor Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter: Professor Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter: Professor Dr. E. Lindner

Meinem Lehrer,

Herrn Professor Dr. Joachim S t r ä h l e ,

möchte ich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen und seinen stets hilfreichen Rat sehr herzlich danken.

Herrn Dozent Dr. V.Hoffmann und Herrn Dozent Dr. I.-P.Lorenz danke ich für die Diskussion über schwingungsspektroskopische Probleme, Herrn Dr. J.Gelinek für die Ratschläge bei der Stickstoffanalyse.

Ferner gilt mein Dank Frau R.Hüpper für die Anfertigung der GUINIER-Röntgendiagramme, Frau M.Kölmel für die Unterstützung bei der coulombmetrischen Stickstoffbestimmung, Frau A.Kretlow für die Messung der UV-Spektren, Herrn G.Farag für die Aufnahme der FIR- und Ramanspektren, sowie Herrn Dr. Zeller und Herrn Bartholomä für die Registrierung eines FD-Massenspektrums.

Meinen besondern Dank aussprechen möchte ich an dieser Stelle Frau M.Gekeler für die sehr hilfreiche Unterstützung bei der Anfertigung der graphischen Abbildungen, sowie Herrn O.Schneider für die ausdauernde Unterstützung bei den langwierigen Kristallisationsversuchen in Gelen.

Abstract

ADAMS, HANS-NORBERT

DARSTELLUNG UND STRUKTURELLE UNTERSUCHUNG VON GOLD-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN
EIN BEITRAG ZUR KLÄRUNG DER KONSTITUTION DES KNALLGOLDS

Gold(III)halogenide ergeben mit Ammoniak explosive Niederschläge wechselnder Zusammensetzung, das sogenannte Knallgold. Ein erster Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der ungeklärten Konstitution des Knallgolds. UV-, schwingungsspektroskopische sowie analytische Untersuchungen führen zum Ergebnis, daß für das Knallgold eine polymere Struktur anzunehmen ist, mit über μ-NH_2- und μ_3-NH-Brücken vernetzten Metallzentren. Die Stickstoffbrücken sind dabei einer teilweisen Hydrolyse unterworfen. Das Knallgold kann als partielles Hydrolyseprodukt der Verbindung $^3_\infty[Au_2(\mu\text{-}NH_2)(\mu_3\text{-}NH)_2]Cl$ formuliert werden. Einfache Monoalkylamine ergeben knallgoldanaloge Fällungen, nicht dagegen Dialkylamine. Unter Verwendung von Ethylendiamin anstelle des Ammoniaks können die deprotonierten Komplexe $[Au(en)(en\text{-}H)]Cl_2$ und $[Au(en_2\text{-}2H)]Cl$ als Vorstufe der Kondensationsreaktionen abgefangen werden.

Aufgrund der Kenntnis der Konstitution des Knallgolds sowie entwickelter Vorstellungen über den Bildungsmechanismus gelang erstmals die Darstellung einer kristallinen, definierten Goldamidoverbindung, $[(CH_3)_2AuNH_2]_4$.

Im weiteren Teil der Arbeit wird über FIR- und röntgenographische Untersuchungen an Gold-Pyridin- und Gold-Ammin-Verbindungen berichtet. Die Strukturanalysen der Verbindungen $HAuCl_4 \cdot py$, $AuCl_3 \cdot 2py \cdot H_2O$ und $AuCl \cdot py$ ergeben einen ionischen Aufbau entsprechend den Formulierungen $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$, $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ und $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$. Das Gold(III) zeigt quadratisch planare, im Falle des $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ eine zum stark gestreckten Oktaeder ergänzte Koordination, das Au(I) lineare Koordination. Interessant sind schwache Au(I)-Au(I)-Bindungen im $AuCl \cdot py$. Auch im $AuCl \cdot 2NH_3$ ($=[Au(NH_3)_2]Cl$) sind derartige Au-Au-Wechselwirkungen aufgrund des FIR-Spektrums anzunehmen.

Abstract

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

EINLEITUNG 1

ALLGEMEINER TEIL 5

1. Die Bildung von Knallgold 5
1.1. Reaktion des Tetrammingold(III)nitrats mit Basen 7
1.2. Reaktion des Bisethylendiamiamingold(III)-chlorids mit Basen 11
1.2.1. Schwingungsspektren von $[Au(en)_2]Cl_3$, $[Au(en)(en-H)]Cl_2$ und $[Au(en_2-2H)]Cl$ 14
1.3. Hydrolyse des Tetrammingold(III)-Ions 25
1.4. Umsetzung des $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$ mit $NaNH_2$ in flüssigem Ammoniak 26
1.5. Versuche zur Darstellung von kristallinem Knallgold 27
1.5.1. Diskussion der möglichen Kristallzuchtmethoden. 27
1.5.1.1. Kristallzucht in Lösung durch Diffusionsvorgänge und chemische Reaktion 28
1.5.1.2. Versuche zur Kristallzucht in Gelen 29
1.6. Zusammenfassende Diskussion 31

2. Analytische und spektroskopische Untersuchungen an Knallgoldproben 34
2.1. Einfluß der Zusammensetzung auf die Explosivität 34
2.2. FIR-Messungen an Knallgoldproben verschiedener Zusammensetzung 42
2.3. Schwingungsspektren im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} von Knallgoldproben verschiedener Zusammensetzung 44
2.4. Zusammenfassende Diskussion 50

Seite

3. Versuche zur Darstellung knallgoldanaloger Verbindungen mit organischen Aminen 53
3.1. Reaktion mit Monomethylamin 53
3.2. Reaktion mit Dimethylamin 56
3.3. Reaktion mit Mono-tertiärbutyl-amin 56
3.4. Reaktion mit Di-isobutyl-amin 58
3.5. Zusammenfassende Diskussion 61

4. Versuche zur Darstellung von Knallgold-Modellsubstanzen 62
4.1. Umsetzungen ausgehend von den Verbindungen $AuCl_3 \cdot 2py$, $[\{(CH_3)_5\text{-dien}\}AuCl]^{2+}$, $[(triphos)AuCl]^{2+}$ und $[Au(CN)_2Br_2]^-$ 63
4.2. Umsetzungen ausgehend von Dimethylgoldjodid . . . 64
4.2.1. Schwingungsspektrum des Dimethylgold(III)amids . 65
4.3. Zusammenfassende Diskussion 68

5. Röntgen- und schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Gold-pyridin und Gold-ammin-Verbindungen 69
5.1. Gold(III)chlorid-pyridin-Verbindungen 70
5.1.1. Darstellung und Eigenschaften von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$. 70
5.1.2. FIR-Spektrum des $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ 71
5.1.3. Kristalldaten und Raumgruppe von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$. 72
5.1.4. Bestimmung der Struktur des $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ . . . 73
5.1.5. Diskussion der Struktur des $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ . . . 77
5.1.6. Thermischer Abbau des Pyridintetrachloroaurats . 83
5.1.7. Schwingungsspektrum des $AuCl_3 \cdot py$ 84
5.1.8. Schwingungsspektrum des $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ 87
5.1.9. Strukturbestimmung des $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ 90
5.1.10. Diskussion der Kristallstruktur von $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ 97
5.2. Gold(II)- und Gold(I)-chlorid-pyridin-Verbindungen 102
5.2.1. Darstellung, Schwingungsspektrum und Eigenschaften von $AuCl_2 \cdot py$ 102

Seite

5.2.2. Darstellung und Eigenschaften von $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$ 107
5.2.3. FIR-Schwingungsspektrum von $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$ . . 108
5.2.4. Kristalldaten und Raumgruppe des $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$ 109
5.2.5. Strukturbestimmung des $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$ 112
5.2.6. Diskussion der Kristallstruktur des $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$ 114
5.3. Gold(I)-chlorid-Ammoniakate 122
5.3.1. Darstellung, Eigenschaften und röntgenographische Untersuchungen der Gold(I)chlorid-Ammoniakate 123
5.3.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen des $AuCl_2 \cdot 2NH_3$ 126
5.4. Zusammenfassung 129

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L 133

1. Ausgangsverbindungen 133

2. Analysenmethoden 137
2.1. Goldanalysen 137
2.2. Chloranalysen 137
2.3. Stickstoffanalysen 137
2.4. Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen 137

3. Darstellungsmethoden 138
3.1. Darstellung der deprotonierten Ethylendiamingold(III)-Komplexe 138
3.1.1. Darstellung von $[Au(en)(en-H)]Cl_2$ 138
3.1.2. Darstellung von $[Au(en_2-2H)]Cl$ 139
3.1.3. Umsetzung des $[Au(en)_2]Cl_3$ mit $NaNH_2$ in flüssigem Ammoniak unter Druck bei Raumtemperatur . 140
3.2. Darstellung der Knallgoldproben 140
3.3. Darstellung der "Methyl"-Knallgoldproben 140
3.4. Darstellung von $AuCl_3 \cdot NH(CH_3)_2$ 141
3.5. Darstellung von $AuCl_3 \cdot NH(tert.-butyl)$ 141

Seite

3.6. Darstellung von $[Au\{NH(iso\text{-}butyl)_2\}_4]Cl_3$ und dessen Umsetzung mit flüssigem Ammoniak 141
3.7. Darstellung von $[H_2N(isobutyl)_2]^+[AuCl_4]^-$ 142
3.8. Umsetzung von $[Au\{(CH_3)_5\text{-dien}\}Cl]Cl_2$, $[Au(triphos)Cl]Cl_2$ und $K[Au(CN)_2Br_2]$ mit Ammoniak. 143
3.9. Darstellung von $[(CH_3)_2AuNH_2]_4$ 143
3.10. Darstellung von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$. 144
3.11. Darstellung von $[Aupy_2Cl_2]Cl\cdot H_2O$ 144
3.12. Darstellung von $AuCl_2\cdot py$ 144
3.13. Darstellung von AuCl.py (=$[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$) . . . 145
3.14. Darstellung der Gold(I)chlorid-Ammoniakate $AuCl\cdot xNH_3$ 145

4. Kristallversuche in Gelen 146
4.1. Versuche zur Darstellung kristallinen Knallgolds. 147
4.2. Züchtung von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$-Einkristallen in Kieselgelen 151
4.3. Züchtung von $[Aupy_2Cl_2\cdot H_2O$-Einkristallen in Kieselgelen 154

5. Physikalisch chemische Untersuchungen 155
5.1. IR-, FIR-, Raman-, UV- und Massenspektren 155
5.2. GUINIER-Röntgendiagramme 156
5.3. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen 168

6. F_o-F_c-Tabellen der Verbindungen $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$, $[Aupy_2Cl_2]Cl\cdot H_2O$ und AuCl.py (=$[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$). 168

7. Liste der verwendeten Rechenprogramme 186

8. Zusammenfassung 188

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S 191

E I N L E I T U N G

Der Stickstoff ist in der Lage auf vielfältige Weise mit Metallen Bindungen einzugehen. Daraus ergeben sich so unterschiedliche Verbindungstypen wie Komplexe mit molekularem Stickstoff, Diimin-, Hydrazido-, Nitrido-, Imido-, Amido- und Amminkomplexe, sowie die verschiedenen Arten von Nitriden, in denen der Stickstoff metallische, kovalente oder ionische Bindungen zum Metall ausbildet.

Die Tendenz zur Bildung von Nitrido-, Imido-, Amido- oder Amminkomplexen ist dabei nicht auf die eigentlichen Übergangsmetalle mit unaufgefüllter d-Schale beschränkt. So zeigt das den Hauptgruppenelementen nahestehende Quecksilber mit d^{10}-Konfiguration eine ausgeprägte Affinität zum Stickstoff und bildet sowohl Ammin- als auch Amido-, Imido- oder Nitridokomplexe aus [1,2]. Ein besonderes Merkmal dieser Quecksilberverbindungen ist, daß sowohl in den Ammin- als auch in den Amido-, Imido- oder Nitridokomplexen der Stickstoff immer die Koordinationszahl 4 erstrebt. Dabei werden formal betrachtet die Wasserstoffatome des Ammoniumions schrittweise durch Metallatome ersetzt. Nitride der eigentlichen Übergangsmetalle, in denen der Stickstoff vier kovalente Bindungen zu tetraedrisch angeordneten Metallatomen ausbildet, wurden dagegen bisher nicht erhalten. Die Millonsche Base (Hg_2NOH), deren Salze (Hg_2NX) und der monomere Komplex, $[(CH_3Hg)_4N]ClO_4$, sind somit die einzigen bisher gesicherten Beispiele solcher Nitridokomplexe.

Ein weiterer Unterschied zu den eigentlichen Übergangsmetall-Stickstoff-Verbindungen zeigt sich in der ausgeprägten Hydrolysebeständigkeit der Quecksilber-Stickstoff-Bindung. Entsprechende Platinamide hingegen zeigen bereits eine stärkere Hydrolyseneignung.

Interessant sind im gegebenen Zusammenhang nun die Eigenschaften der Metall-Stickstoff-Verbindungen der Elemente der I.Nebengruppe, Cu - Ag - Au, und im speziellen Vergleich

mit Quecksilber und Platin insbesondere die Stickstoffverbindungen des Goldes.

Während die Klasse der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen in den letzten Jahren eingehend untersucht wurde [1,2], liegen entsprechende systematische Untersuchungen über die Stickstoffverbindungen der Elemente der I.Nebengruppe nicht vor. Insbesondere vom Gold konnten bisher nur die Gold(III)amminkomplexe $[Au(NH_3)_4]^{3+}$ [3,4,5], $AuCl_3 \cdot NH_3$ [6] und $[AuBr_2(NH_3)_2]^+$ [7] eindeutig charakterisiert werden, sieht man von den Addukten der Goldhalogenide mit organischen Stickstoffbasen ab. Ein Goldnitrid ist im Gegensatz zu den niedrigeren Homologen der Reihe nicht bekannt. Silber bildet das wenig beständige, explosive Ag_3N [8] und vom Kupfer wurden die Nitridoverbindungen Cu_3N, $Cu_3N \cdot nNH_3$ und $K_2CuN(NH_3)_n$ mit n=1, 2 oder 3 beschrieben [9,10]. Auch Amido- oder Imidoverbindungen konnten beim Gold bisher nicht sicher nachgewiesen werden, obwohl von mehreren Autoren angenommen wurde, daß die bereits seit dem Mittelalter unter dem Namen "Knallgold" bekannten stickstoffhaltigen Goldverbindungen sich aus Amido- oder Imido- bzw. Nitridoverbindungen zusammensetzen (Tabelle 1).

"Knallgold" entsteht unter anderem bei der Reaktion von Gold(III)halogeniden oder Gold(III)oxidhydrat mit NH_3 als gelblich-brauner, explosiver Körper. Erste qualitative Analysen stammen bereits von BERGMAN, LAVOISIER, SCHEELE und BERZELIUS [11], die dessen Explosivität erstmals auf den Gehalt an Stickstoff zurückführten. Quantitative Untersuchungen erfolgten dann durch DUMAS [12] und RASCHIG [13]. Eine letzte, sehr ausführliche Arbeit aus dem Jahre 1915 geht auf E. WEITZ [3] zurück. Der explosive Charakter des "Knallgoldes", sowie die wechselnde Zusammensetzung je nach Darstellungsbedingungen, sind sicher Gründe dafür, daß keine neueren Arbeiten mehr erschienen. Trotz der vielfältigen Vorschläge für den Aufbau des "Knallgoldes" (Tabelle 1) ist dessen Konstitution bis heute nicht gesichert. Die Bildung von Amido-, Imido- oder Nitridoliganden ist jedoch wahrscheinlich.

Tabelle 1 : Vorgeschlagene Formeln für das Knallgold

Darstellung aus Goldhydroxid + Ammoniak		Darstellung aus Goldtrichloridlsg. + $NH_{3(aq.)}$		Autor
Au:N-Verh.	Formel	Au:N-Verh.	Formel	
zwischen 1 : 1,5 und 1 : 2	$2(AuN+NH_3)$ + 3 H_2O	zwischen 1 : 1,5 und 1 : 2	$4(AuN+NH_3)$ + $2(AuCl+2NH_3)$ + 9 H_2O	DUMAS (1840) [12]
1 : 2	$Au(:NH)\cdot NH_2$	1 : 2	Gemisch aus $Au(:NH)\cdot NH_2$ und $Au(:NH)Cl$	RASCHIG (1886) [13]
zwischen 1 : 1 und 1 : 1,5 je nach Einwirkungs-dauer	Gemisch aus $Au_2O_3\cdot 3NH_3$ und $Au_2O_3\cdot 2NH_3$	1 : 1,5	Gemisch aus $Au_2O_3\cdot 3NH_3$ und $[Cl(NH_2)Au]_2NH$	WEITZ (1915) [3]

Ein erster Teil dieser Arbeit setzt sich somit die Klärung der Bildungsmechanismen und der Konstitution des "Knallgoldes" zum Ziel. Neben analytischen und spektroskopischen Untersuchungen sollte auch geprüft werden, inwiefern NH_3-analoge Substanzen wie Ethylendiamin und Alkylamine zur Bildung dem "Knallgold" ähnlicher Verbindungen befähigt sind. Die Kenntnis des Aufbaus dieser Verbindungen könnte dann Grundlage für die Darstellung definierter, kristalliner Gold-Stickstoff-Verbindungen mit Amido- bzw. Imido- oder Nitridogruppen sein.

Ein weiteres Anliegen dieser Arbeit ist eine systematische Untersuchung von Goldpyridin- und Goldammin-Addukten. Von besonderem Interesse sind dabei die entsprechenden Gold(I)-Verbindungen, da in jüngster Zeit eine erhöhte Aufmerksamkeit der Ausbildung schwacher Metall-Metall-Wechselwirkungen zwischen den Metallen mit einer d^{10}-Elektronenkonfiguration gewidmet wird. Theoretisch sind diese Wechselwirkungen noch nicht eindeutig zu erklären. Es sollte nun geprüft werden, in welchem Umfang solche Wechselwirkungen auch bei Gold(I)-pyridin- und -ammin-Verbindungen auftreten.

A L L G E M E I N E R T E I L

1. Die Bildung von Knallgold *)

Bereits den Untersuchungen von WEITZ [3] ist zu entnehmen, daß das Knallgold im System Gold(III)-Chlor-Ammoniak eine bemerkenswert hohe Bildungstendenz besitzt. Dieser Sachverhalt wurde durch die Versuche der vorliegenden Arbeit bestätigt und war bei der Darstellung definierter Gold(III)-Stickstoffverbindungen oft Anlaß präparativer Schwierigkeiten.

Das Knallgold entsteht als amorphe Substanz nicht nur beim Versetzen einer wässrigen $HAuCl_4$-Lösung mit NH_3, sondern es ist allgemein Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Tetrachloroauraten mit Ammoniak. Auch die formal zweiwertigen Verbindungen $Cs_2Au_2Cl_6$ und $Rb_2Au_2Cl_6$ sowie die entsprechende Gold-Silberverbindung $Cs_2AgAuCl_6$ ergeben als Reaktionsprodukt stets Knallgold. Es ist dabei gleichgültig, ob das Aurat in wässriger Lösung oder als Festkörper zur Reaktion gebracht wird. Neben dem komplexen Anion $AuCl_4^-$, das in Kontakt mit Ammoniak offensichtlich immer zu Knallgold führt, ergibt auch das Tetrammingold(III)ion und das Gold(III)oxid, Au_2O_3, bei Behandlung mit Ammoniak Knallgold. Dementsprechend sind Gold(III)amminchloride nicht durch einfache Umsetzung von $AuCl_4^-$ und NH_3 darzustellen. Die Verbindung $AuCl_3 \cdot NH_3$ ist ausschließlich durch thermischen Abbau von $NH_4^+AuCl_4^-$ zu erhalten [6] und die Goldsalze des Typs $[AuBr_2(NH_3)_2]^+X^-$ sind nur ausgehend vom Tetramminkomplex unter saueren Reaktionsbedingungen isolierbar [7].

Beim Versuch Gold(III)monoamminkomplexe durch die Umsetzung der Verbindungen $[\{(CH_3)_5\text{-dien}\}AuCl]^{2+}$ und $[(triphos)AuCl]^{2+}$ **) mit NH_3 zu gewinnen, konnte nur Knallgold als Reaktionsprodukt isoliert werden. Bei diesen Reaktionen, die in Kapitel

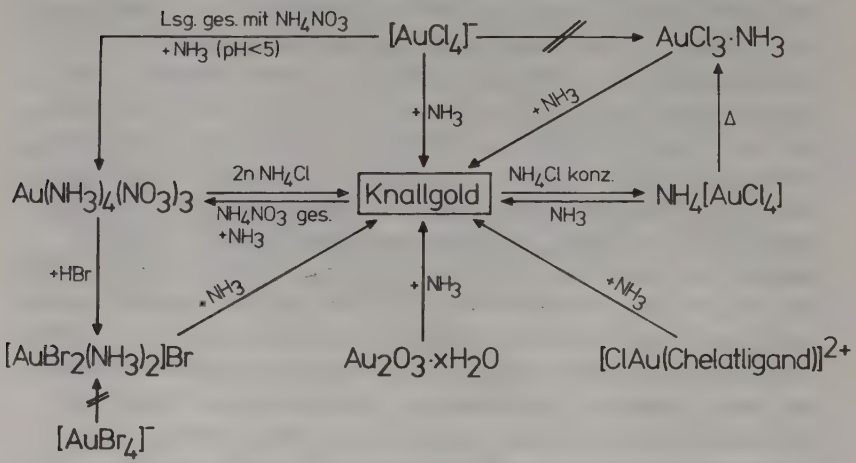
*) Als Knallgold werden im folgenden die explosiven Körper bezeichnet, die bei der Umsetzung von Gold(III)-Verbindungen mit Ammoniak entstehen.

**) $\{(CH_3)_5\text{-dien}\}$ = N,N,N',N'',N''Pentamethyl-diethylentriamin, triphos = diethylentris(diphenylphosphin)

4.1. ausführlicher beschrieben werden, kommt es zu einer Verdrängung des Chelatliganden, eine Tatsache, die die hohe Bildungstendenz des Knallgolds unterstreicht.

Im Schema der Abbildung 1 sind die Reaktionen, die zur Bildung von Knallgold führen, zusammengefaßt.

Abbildung 1 : Reaktionsschema im System Gold(III)-Chlor-Ammoniak



Das Tetrammingold(III)nitrat nimmt darin eine Sonderstellung ein. Es ist die einzige definierte Gold(III)amminverbindung, die unter Vermeidung einer Knallgoldfällung durch Einwirkung von Ammoniak auf eine $HAuCl_4$-Lösung zugänglich ist. Der entscheidende Parameter zur Verhinderung der Knallgoldbildung ist dabei die Konzentration an NH_4^+-Ionen. Die Darstellung des Tetrammingold(III)nitrats gelingt nur, wenn die Reaktionslösung an NH_4NO_3 gesättigt

ist und beim Einleiten von NH_3 der kritische pH-Wert 5 nicht überschritten wird.

Das Tetrammingold(III)nitrat erweist sich gegenüber Basen als instabil. So erfolgt bereits durch schwache Basen wie das Cl^--Ion eine Reaktion zu Knallgold, welches dann wiederum nur durch die Einwirkung einer sehr hohen NH_4^+ Ionenkonzentration in Lösung gebracht werden kann [3]. Bei Anwendung einer konz. NH_4NO_3-Lösung erfolgt die Rückreaktion zum Tetrammingold(III)nitrat. Die Verwendung einer konz. NH_4Cl-Lösung führt dagegen zum Ammoniumtetrachloroaurat.

Die beschriebene Abhängigkeit der Knallgoldbildungsreaktion von der Ammoniumionenkonzentration läßt vermuten, daß bei der Bildung des Knallgolds Säure-Basengleichgewichte eine entscheidende Rolle spielen.

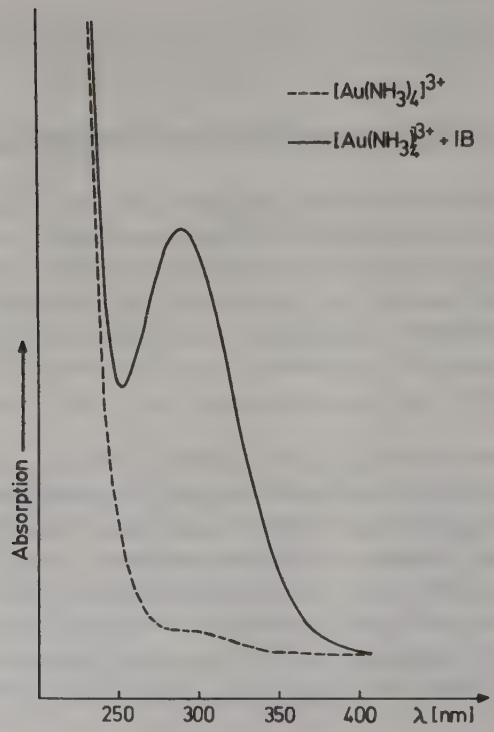
1.1. Reaktion des Tetrammingold(III)nitrats mit Basen

Das Tetrammingold(III)nitrat ist eine schwache Säure. Bei direkter Titration mit einer starken Base erhält man eine normale S-förmige Titrationskurve. Während der Titration kommt es jedoch bereits zur Ausfällung von Knallgold. SKIBSTED und BJERRUM bestimmten deshalb die Säurekonstante des Tetrammingold(III)nitrats in einer $(Na,NH_4)ClO_4/NH_3$-Pufferlösung [5]. Sie erhielten einen pK_{S_1}-Wert von $7,4_8$.

Das Amidotriammingold(III)-Ion, $[Au(NH_2)(NH_3)_3]^{2+}$, das aufgrund der saueren Eigenschaften des Tetramminions zu postulieren ist, konnte in Substanz jedoch nicht isoliert werden. Es liegt demnach die Vermutung nahe, daß die Abspaltung eines Protons nur den ersten Reaktionsschritt bei der Bildung von Knallgold darstellt, und sich das zunächst gebildete Amidotriammingold(III)-Ion unter Kondensation zu polymerem Knallgold weiter umsetzt. Auf die möglichen Kondensationsreaktionen wird später eingegangen. Es soll hier

zunächst der postulierte erste Reaktionsschritt nachgeprüft werden. Hierzu wurde eine ungepufferte Tetrammingold(III)-nitratlösung mit Ammoniak versetzt und der Reaktionsverlauf im UV-Spektrum verfolgt (Abb. 2). Um eine sofortige Knallgoldfällung zu vermeiden, wurde eine stark verdünnte Ausgangslösung gewählt und nur mit einer geringen Menge einer 0,2 normalen NH_3-Lösung versetzt. Bereits die Zugabe des 1.Tropfens der NH_3-Lösung bewirkte das Auftreten einer neuen Absorptionsbande mit ihrem Maximum bei 289 nm, die einem p_π-d_π-Charge-Transfer-Übergang zuzuordnen ist.

Abbildung 2 : Änderung des UV-Absorptionsspektrums bei Reaktion des $[Au(NH_3)_4]^{3+}$-Ions mit Basen

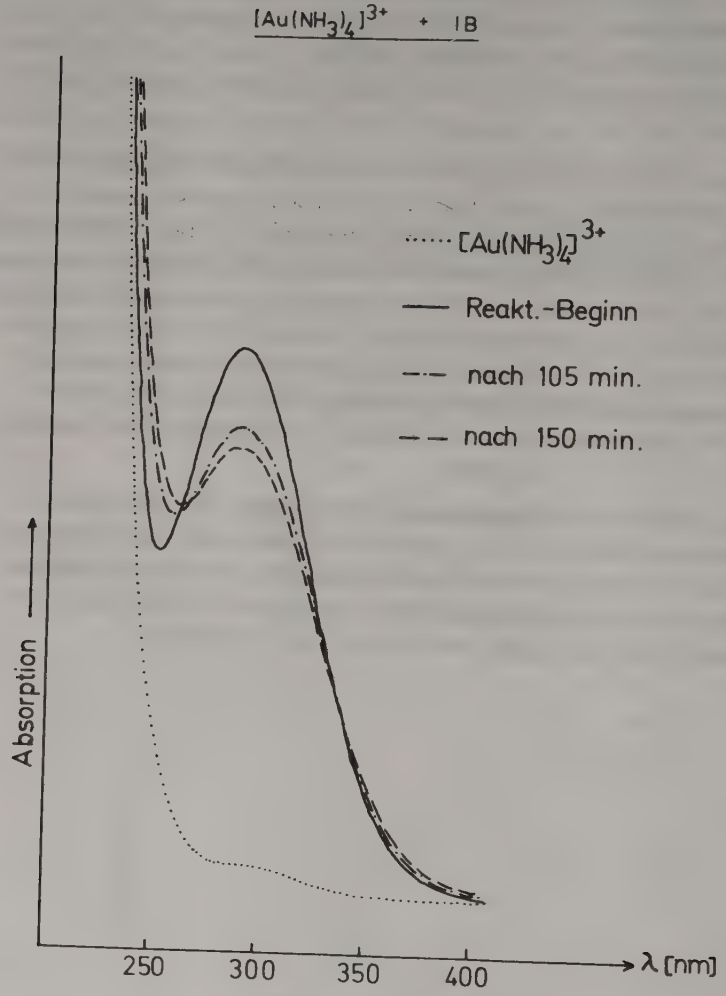


Das Auftreten von Ligand-Metall Charge-Transfer-Übergängen setzt naturgemäß ein freies Elektronenpaar am Liganden voraus. Im Falle der Reaktion des Tetrammingold(III)-Ions mit NH_3 kann man daraus die Bildung von NH_2-Gruppen herleiten. Daß OH^--Liganden den Charge-Transfer-Übergang bewirken wurde ausgeschlossen, da die Hydrolyse des Tetrammingold(III)-Ions kinetisch sehr viel langsamer abläuft [5]. Die Absorptionsbande bei 289 nm tritt dagegen fast schlagartig bei NH_3-Zugabe auf.

Daß das $[Au(NH_2)(NH_3)_3]^{2+}$-Ion Folgereaktionen eingeht läßt sich ebenfalls an Hand des UV-Spektrums demonstrieren. Die Abbildung 3 zeigt die zeitliche Veränderung des UV-Spektrums. Es ist deutlich eine Intensitätsabnahme der Absorptionsbande bei 289 nm zu erkennen. Die für den Charge-Transfer-Übergang verantwortliche Amidogruppe geht offensichtlich Folgereaktionen ein, die zu einer Erniedrigung der Charge-Transfer-Übergangswahrscheinlichkeit führen. Als mögliche Ursache hierfür wäre eventuell die Bildung von Amidobrücken denkbar.

Eine detaillierte kinetische Untersuchung der Folgereaktionen ist aufgrund des sicherlich komplizierten Reaktionsverlaufs (Hydrolysereaktionen müßen mit einbezogen werden, siehe 1.3.) nicht durchzuführen. Auch ist ein Nachweis von Amidobrücken auf diese Weise nicht zu erbringen.

Abbildung 3 : Zeitlicher Verlauf der Basenreaktion des $[Au(NH_3)_4]^{3+}$-Ions

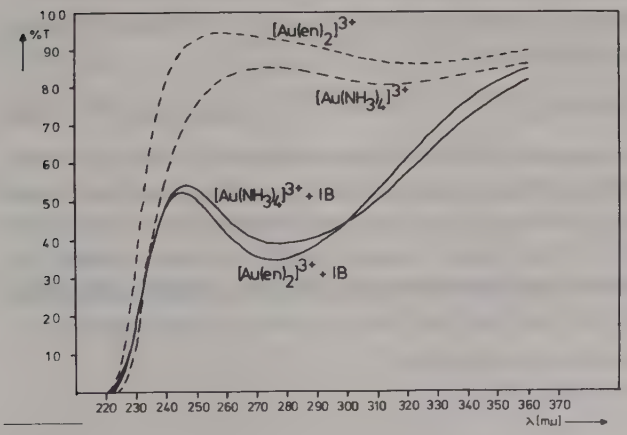


1.2. Reaktion des Bisethylendiamingold(III)chlorids mit Basen

Das Ethylendiamin zeigt dem Ammoniak verwandte Eigenschaften. In vielen Fällen kommt man beim Ersatz des NH_3 durch Ethylendiamin zu leichter überschaubaren Reaktionsverhältnissen und besser charakterisierbaren Substanzen.

Das Bisethylendiamingold(III)chlorid, $[Au(en)_2]Cl_3$, ist wie das Tetrammingold(III)nitrat eine schwache Säure und besitzt einen vergleichbaren pK_S-Wert von 6,3 [14,15]. Mit Basen reagiert das $[Au(en)_2]Cl_3$ in analoger Weise wie das $[Au(NH_3)_2](NO_3)_3$. Im UV-Spektrum erhält man bei Basenzugabe fast identische Absorptionsbanden (Abb. 4).

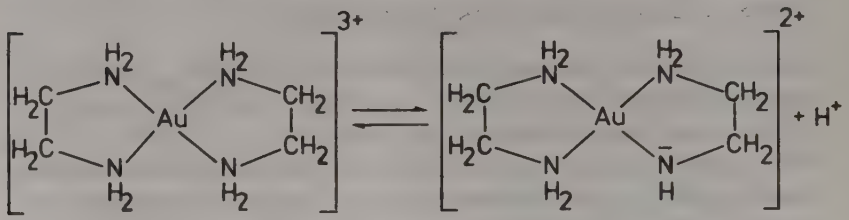
Abbildung 4 : Basenreaktion des $[Au(NH_3)_4]^{3+}$-Ions und des $[Au(en)_2]^{3+}$-Ions (en = Ethylendiamin). Vergleich der Änderungen in den UV-Spektren (s.auch Bemerkung in 5.1. des exp.Teils)



① $[Au(NH_3)_4]^{3+} + IB \longrightarrow [Au(NH_3)_3(NH_2)]^{2+} + HB$

② $[Au(en)_2]^{3+} + IB \longrightarrow [Au(en)(en\text{-}H)]^{2+} + HB$

Die Gelbfärbung der Substanz, verursacht durch die bei Basenzugabe neu auftretende Absorption bei 276 nm, beruht wie im Falle des Tetramminkomplexes auf einem Charge-Transfer-Übergang ($p_\pi \rightarrow d_{x^2-y^2}$) [16], der durch die Abspaltung eines Protons möglich wird.



Im Falle des Ethylendiaminkomplexes waren günstigere Voraussetzungen für eine Isolierung des Amidokomplexes gegeben, da Folge-Kondensationsreaktionen ausgeschlossen werden können. Durch die Umsetzung des $[Au(en)_2]Cl_3$ in flüssigem Ammoniak war es dann auch möglich den Amidokomplex $[Au(en)(en\text{-}H)]Cl_2$ *) in reiner kristalliner Form zu isolieren.

Da sich das erste Proton bereits unter milden Bedingungen abspalten ließ, sollte versucht werden weitere Protonen durch die Anwendung stärkerer Basen abzulösen. Die Umsetzung des $[Au(en)_2]Cl_3$ mit einer Lösung von Natriumamid in flüssigem Ammoniak führte zu einem Produkt, dessen Elementaranalyse und IR-Spektrum auf den Verlust von zwei Protonen hinweisen. Die Reaktionsgleichung ist dabei folgendermaßen zu formulieren:

$$2\ NH_2^- + [Au(en)_2]^{3+} \xrightarrow[fl.]{NH_3} [Au(en_2\text{-}2H)]^+ + 2\ NH_3$$

Das zweifach deprotonierte Reaktionsprodukt besitzt eine dunkelgelbere Farbe als das $Au(en)(en\text{-}H)Cl_2$ und ist leicht hygroskopisch. Wie der einfach deprotonierte Ethylendiaminkomplex löst es sich gut in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen verpufft die Substanz leicht, eine beachtenswerte Eigenschaft im Hinblick auf das explosive Knallgold.

---

*) Siehe Fußnote S. 13

Sowohl das $[Au(en)(en\text{-}H)]Cl_2$ *) als auch das $[Au(en_2\text{-}2H)]Cl$ sind kristalline Produkte. In Abbildung 5 sind die beiden Beugungsdiagramme einer Guinieraufnahme des $[Au(en)_2]Cl$ gegenübergestellt. Die Beugungsreflexe des $[Au(en)_2]Cl_3$ konnten nach der Methode von P.M. de WOLFF [17] vollständig indiziert werden. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Abbildung 5 : GUINIER-Pulverdiagramm von $[Au(en)_2]Cl_3$, $[Au(en)(en\text{-}H)]Cl$ und $[Au(en)_2\text{-}2H]Cl$

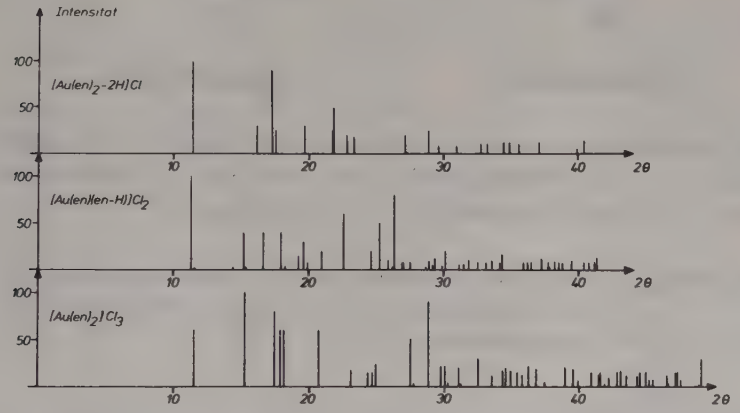


Tabelle 2 : Gitterdaten des $[Au(en)_2]Cl_3$

Substanz	Gitterkonstanten [pm] u.[Grad]	Bravaistyp
$[Au(en)_2]Cl_3$	a = 2119,5 b = 1175,4 c = 938,8 β = 109,78	P

*) -H steht für ein abgespaltenes Proton am Stickstoff

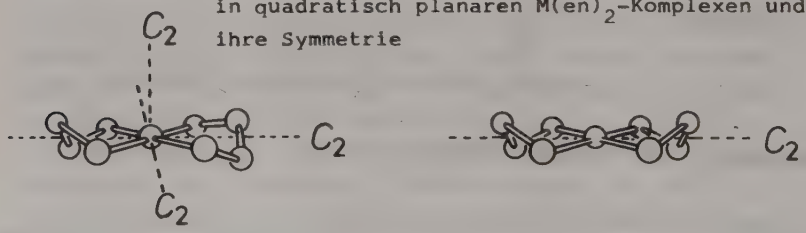
1.2.1. Schwingungsspektren von $[Au(en)_2]Cl_3$, $[Au(en)(en-H)]Cl_2$ und $[Au(en_2-2H)]Cl$

Das Ethylendiamin nimmt als Chelatligand stets die "gauche" Form ein [18].

gauche (λ) gauche (δ)

Für quadratisch planare Bisethylendiaminkomplexe resultiert daraus je nach Kombination λλ (bzw. δδ) oder λδ eine unterschiedliche Gesamtsymmetrie, dazu Abbildung 6.

Abbildung 6 : Mögliche Anordnung der Ethylendiaminliganden in quadratisch planaren $M(en)_2$-Komplexen und ihre Symmetrie



Kombination λλ
Symmetrie D2

Kombination λδ
Symmetrie C2h

Die Punktgruppe C2h enthält ein Symmetriezentrum und bedingt dadurch ein Alternativverbot in den Schwingungsspektren, nicht dagegen die Punktgruppe D2.

In Abbildung 7 a-c sind die Infrarotspektren der deprotonierten Komplexe dem IR-Spektrum des $[Au(en)_2]Cl_3$ gegenübergestellt. Die Abbildung 8 zeigt das Raman- sowie das FIR-Spektrum des $[Au(en)_2]Cl_3$.

Abbildung 7 : Infrarotspektren des Bisethylendiamingold(III)-chlorids (a), sowie der deprotonierten Gold-ethylendiaminkomplexe (b-d)

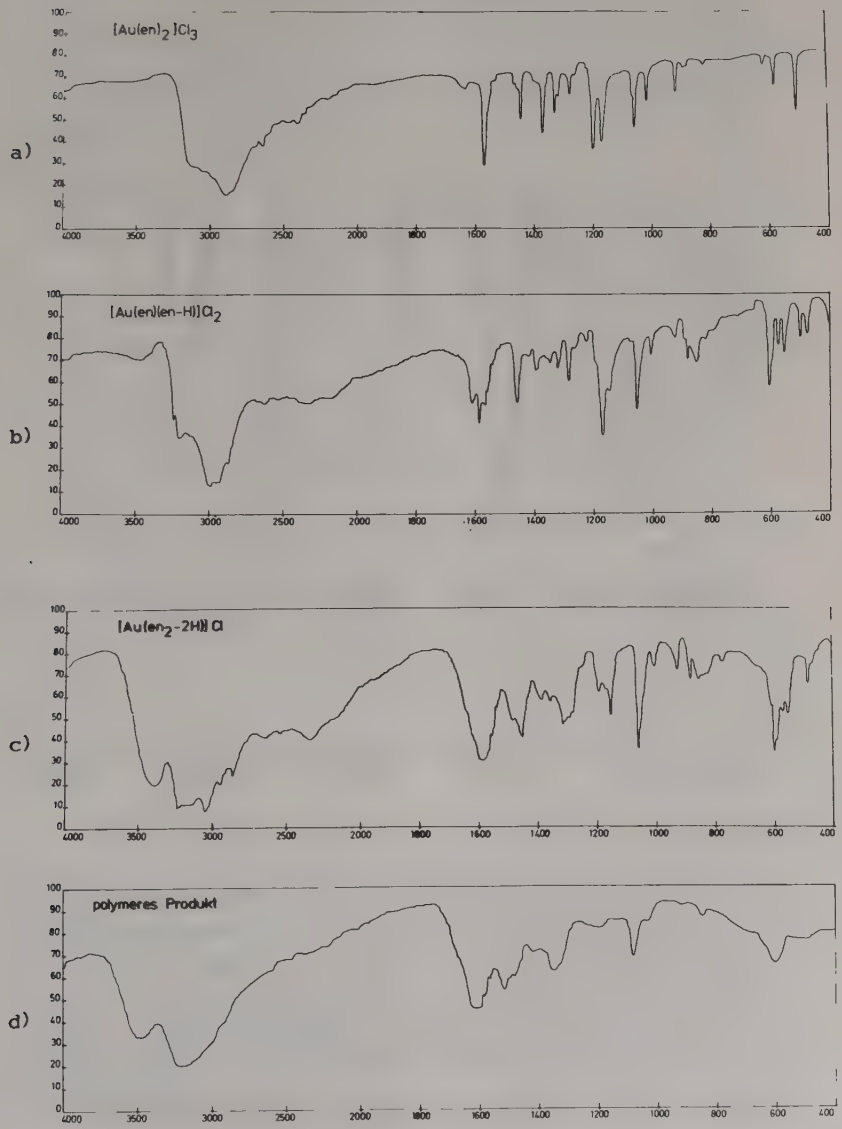


Abbildung 8 : Raman- und FIR-Spektren von $[Au(en)_2]Cl_3$

a) FIR-Spektrum von $[Au(en)_2]Cl_3$ (fest in Polyethylen)

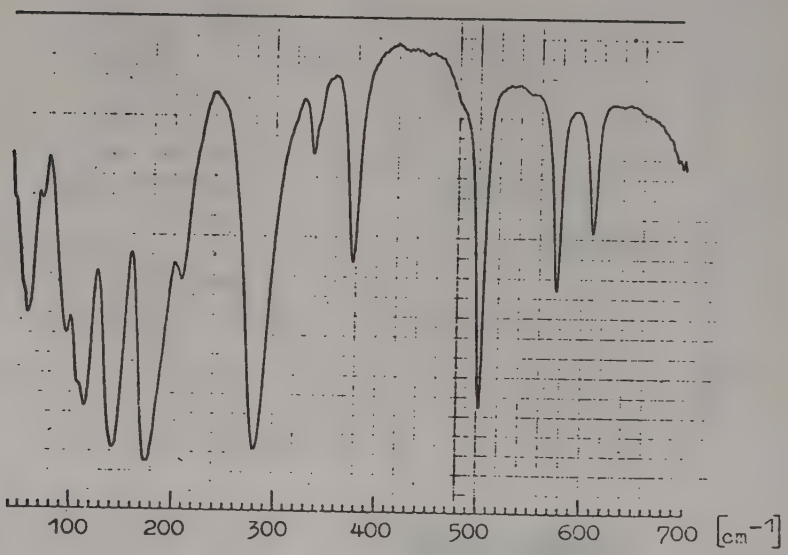
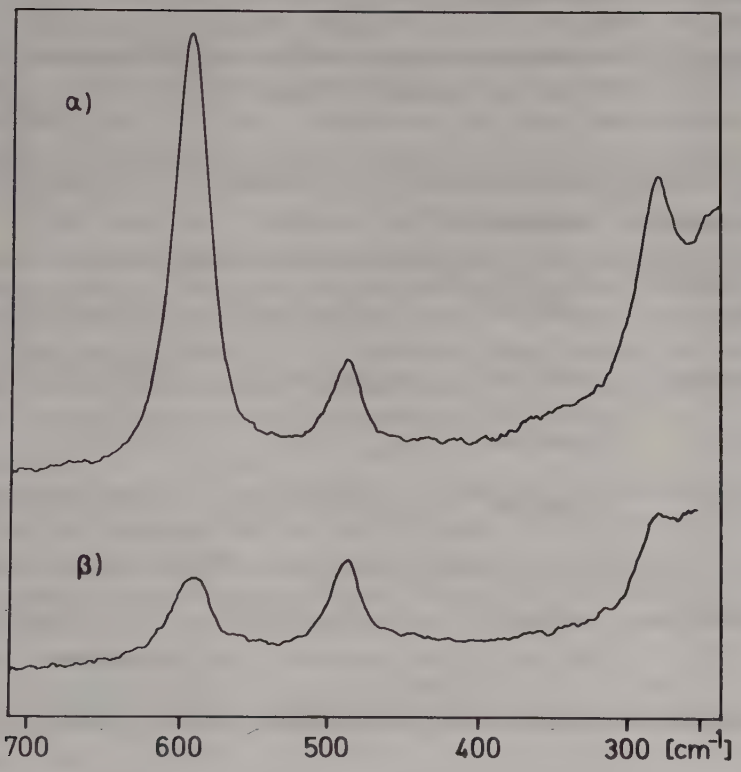


Abbildung 8 : b) Raman-Spektrum von $[Au(en)_2]Cl_3$ in wässriger Lösung

α) ohne Polarisationsfilter
β) mit Polarisationsfilter



Um eine Aussage über die Anordnung der en-Liganden im Ethylendiamingold(III)chlorid treffen zu können, sollen zunächst der Komplexgrundkörper ohne Wasserstoffatome, seine Symmetrie und die daraus resultierende Anzahl an Infrarot- und Ramanbanden diskutiert werden. Eine Beschränkung auf die Schwingungen unterhalb 600 cm^{-1} ist dabei sinnvoll.

Zur Festlegung der Ra- und IR-aktiven Schwingungen wurden die in [19] für die jeweiligen Punktgruppen angegebenen Formeln zur Berechnung der Bandenzahlen benutzt. Die Ergebnisse für die beiden möglichen Molekül-Symmetrien, C2h und D_2, sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3 : Skelettschwingungen des $[Au(en)_2]^{3+}$ berechnet für die Punktgruppen C2h und D2

Schwingungen	erw.Bereich	C2h	D2
AuN_4	$\nu<600\ cm^{-1}$	$2A_g+B_g+3A_u+3B_u$	$3A+2B_1+2B_2+2B_3$
$Au(NCCN)_2$	$\nu<600\ cm^{-1}$	$5A_g+4B_g+6A_u+6B_u$	$6A+5B_1+5B_2+5B_3$
C-C	$\nu>600\ cm^{-1}$	$A_g + A_u$	$A+B_1$
C-N	$\nu>600\ cm^{-1}$	$A_g+B_g+A_u+B_u$	$A+B_1+B_2+B_3$
Ra-akt.Schw.	$<600\ cm^{-1}$	$3A_g+3B_g$= 6 Schw.	$4A+3B_1+4B_2+4B_3$ = 15 Schw.

Vergleicht man die berechnete Anzahl ramanaktiver Schwingungen unterhalb 600 cm^{-1} aus Tabelle 3 mit der Zahl beobachteter Ramanbanden im Spektrum der Abbildung 8 so ist auf eine λδ-Anordnung der en-Liganden im $[Au(en)_2]Cl_3$ zu schließen, da andernfalls eine höhere Anzahl Ramanbanden zu beobachten sein müßte. Ein Vergleich von FIR- und Ramanspektrum zeigt auch die Gültigkeit des Alternativverbots. Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen einer Röntgenstrukturbestimmung der Komplexe $[Pt(en)_2]Cl_2$ und $[Pd(en)_2]Cl_2$

[20,21], bei denen gleichfalls eine λδ-Anordnung der en-Liganden gefunden wurde.

Eine genaue Zuordnung der Schwingungsbanden wird durch die ausführlichen spektroskopischen Untersuchungen [22,23,24,25, 26] an quadratisch planaren $[M(en)_2]^{2+}$-Komplexen, sowie eine Normalkoordinatenanalyse des $[Pt(en)_2]^{2+}$ von OMURA [27] erleichtert. Tabelle 4a gibt eine Bandenzuordnung der CH_3-, NH_2-, C-C- und C-N-Gruppenschwingungen in Analogie zu den Zuordnungen in [22,26], Tabelle 4b gibt eine Bandenzuordnung der Skelettschwingungen basierend auf der Normalkoordinatenanalyse von OMURA [27]. Die Bandenbezeichnungen a,a', b,b',c,c',d,d',e,e' wurden von OMURA übernommen. Die gestrichenen Buchstaben bezeichnen Ra-aktive und IR-inaktive Schwingungen . Die einzelnen Skelettschwingungen besitzen einen stark gemischten Charakter (Abb. 9). Eine eindeutige Einteilung in Valenz- und Deformationsschwingungen ist daher nicht möglich. Den größten Anteil an Valenzschwingungscharakter besitzen die Schwihgungen b,b' und c,c'.

Entreißt man dem Ethylendiamin ein Proton, so erniedrigt sich die Gesamtsymmetrie des Komplexes von C2h auf C1. Das Alternativverbot wird aufgehoben und zunächst nur ramanaktive Schwingungen werden nun auch infrarotaktiv und umgekehrt. Im Infrarotspektrum sollten demnach gemäß Tabelle 3 und Tabelle 4b im Bereich von 600 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} drei neue Banden auftreten den Schwingungen a'b' und c' entsprechend. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen (Tab. 5).

Tabelle 4 : Infrarot-Schwingungsspektrum des $[Au(en)_2]Cl_3$

a) Bandenzuordnung der CH_3-, NH_2-, C-C, C-N-Gruppenschwingungen

Zuordnung	Frequenz [cm^{-1}]	Intensität
$\nu_{as} NH_2$	3150	st,br
$\nu_s NH_2$	3000	st
$\nu_{as} CH_2$	2900	sst
Komb.	2640	s
δ NH_2	1630	ss,br
δ NH_2	1570	st
δ CH_2	1455	sch
δ CH_2	1445	m
ω CH_2	1390	sch
ω CH_2	1370	mst
ω NH_2	1325	m
γ CH_2	1260	sch
γ CH_2	1279	s
ω NH_2	1200	st
γ NH_2	1170	st
ν C-N	1060	mst
ν C-C	1015	m
ρ CH_2	917	m
ρ CH_2	890	ss
ρ NH_2	820	ss
Ring Def.	578	m

Abkürzungen: st = stark, m = mittel, s = schwach, b = breit
sch = Schulter
ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung in der Ebene,
ω = Wagging-, γ = Twisting-, ρ = Rocking-Schwingung

Tabelle 4 : Schwingungsspektrum des $[Au(en)_2]Cl_3$

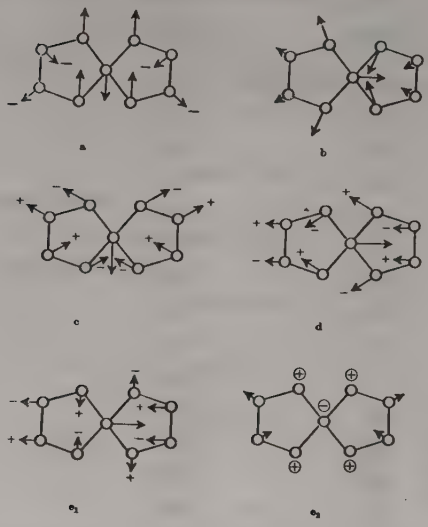
b) Skelettschwingungen

Zuordnung x)		Rasse	Frequenz $[cm^{-1}]$ Ir (Int.)	Ra (Int.)	$[Pd(en)_2]Cl_2$
Ring Def.	a	B_u	610 (s-m)		583
Ring Def.	a'	B_g		-	-
ν_{as}MN	b	A_u	577 (m)		518
ν_s MN	b'	A_g		590(st/pol)	534
ν_{as}MN	c	B_u	502 (st)		470
ν MN	c'	B_g		486 (m)	437
δ NMN	d	A_u	378 (m)		372
δ NMN	d'	A_g		-	310
Ring Def.	e_1	A_u	338 (s)		-
$\delta_{o.p.}$NMN	e_2	B_u	281 (sst)		282
Ring Def.	e_1'	A_g		276	254
$\delta_{o.p.}$NMN	e_2'	B_g		-	169
$\delta_{o.p.}$NMN		A_u	175		175
Gitter			143		143
Gitter			114	118	
Torsion		B_u	97		100
Gitter			59		80

x) Die Buchstaben a,b,... entsprechen der Bezeichnung von OMURA [27] ; $\delta_{o.p.}$ = Deformationsschwingung aus der Ebene, sonst Abkürzungen wie Tabelle 4a

Abbildung 9 : Normalschwingungen von Ethylendiaminkomplexen nach OMURA [27]

a) Infrarotaktive Schwingungen



b) Ramanaktive Schwingung

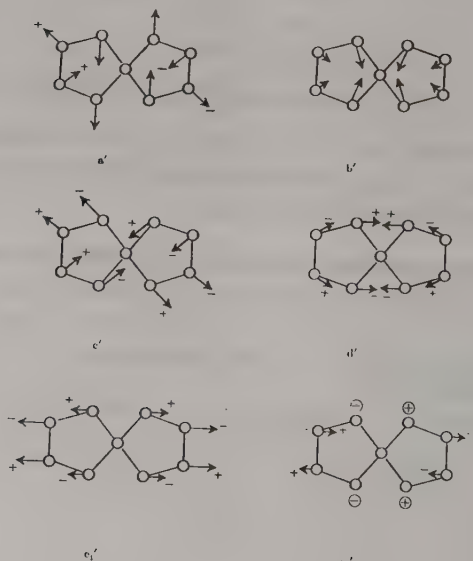
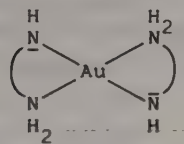


Tabelle 5 : Infrarot-Schwingungsspektren von $[Au(en-H)(en)]Cl_2$ und $[Au(en_2-2H)]Cl$

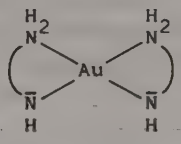
	$[Au(en-H)(en)]Cl_2$			$[Au(en_2-2H)]Cl$		
Zuordnung [x]	Rasse	Frequenz $[cm^{-1}]$	Int.	Rasse	Frequenz $[cm^{-1}]$	Int.
ν NH_2		3240	mst		3240	sst,br
ν NH_2		3050	st		3050	sst
ν CH_2		2862	st		2862	st
Komb.-Bande		2625	ss		2625	ss
δ NH_2		1610	mst			
δ NH_2		1590	sst		1590	sst,br
δ NH_2		1565	st			
δ CH_2					1485	m
δ CH_2		1460	st		1455	st
ω CH_2		1395	s		1390	m
ω NH_2		1320	s		1315	mst
γ CH_2		1283	m		1281	mst
γ CH_2		1265	s			
ω NH_2		1170	sst		1192	m
γ NH_2		1150	mst		1153	mst
ν C-N		1055	st		1060	sst
ν C-C		1007	m		1004	s
ρ CH_2		922	m		929	s-m
ρ CH_2		885	s		885	m
ρ NH_2		850	m,br		855	m
ρ NH_2		820	ss		820	m,br
Ring.Def. a	B	605	st	A	600	sst
Ring.Def. a'	B	595	sch	A	590	sch
ν MN b	A	574	m	A	570	m
ν MN b'	A	555	mst	A	550	m
ν MN c	B	500	m	A	482	m
ν MN c'	B	477	m	A	470	s,sch

[x] Die Buchstaben a,a',b,... entsprechen der Bezeichnung von OMURA [27]
Abkürzungen wie Tabelle 4a

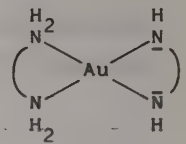
Bei der Entfernung eines weiteren Protons tritt wieder eine Symmetrieerhöhung ein. Es ergeben sich dabei folgende Möglichkeiten der Ligandenanordnung, und daraus folgende Punktgruppen:

1) 

a) Lig.-Anord. $\lambda\delta:C_i$
b) Lig.-Anord. $\lambda\lambda:C_2$

2) 

a) Lig.-Anord. $\lambda\delta:C_s$
b) Lig.-Anord. $\lambda\lambda:C_2$

3) 

C_2

Das zweifach deprotonierte $[Au(en)_2]Cl_3$ zeigt im Frequenzbereich $\nu < 600\ cm^{-1}$ die gleiche Bandenzahl wie das einfach deprotonierte Produkt. Daher ist die mögliche Konstitution 1a) auszuschließen. Zwischen den Anordnungen 1b, 2a,b und 3 kann mit Hilfe der Schwingungsspektren nicht unterschieden werden. Der Konstitution 1b) wird jedoch aufgrund eines möglichen Transeinflusses der zuerst gebildeten R-NH-Gruppe der Vorzug gegeben. Eine vollständige Zuordnung der Banden von $[Au(en)(en-H)]Cl_2$ und $[Au(en_2-2H)]Cl$ gibt Tabelle 5.

In Tabelle 6 sind die Frequenzen der "Valenzschwingungen" b,b' und c,c' von $[Au(en)_2]Cl$ denjenigen der deprotonierten Produkte gegenübergestellt. Man erkennt sehr deutlich, daß die Bindungsstärke durch die Deprotonierung nicht zunimmt, sondern im Gegenteil eine leicht abnehmende Tendenz aufweist. Dies bestärkt die Annahme, daß die N-Atome auch nach der Deprotonierung weiterhin sp^3-Hybridisierung besitzen, und keine π-Bindungsanteile zum Gold hin ausgebildet werden. Die leichte Bindungsschwächung ist durch den abstoßenden Effekt des freien Elektronenpaares erklärbar.

Tabelle 6 : Vergleich der "Valenzschwingungsfrequenzen" [cm^{-1}] von $[Au(en)_2]Cl_3$, $[Au(en)(en-H)]Cl_2$ und $[Au(en_2-2H)]Cl$

Verbindung	(Au-N) (b)	(Au-N) (b')	(Au-N) (c)	(Au-N) (c')
$[Au(en)_2]Cl_3$	578	590	501	486
$[Au(en)(en-H)]Cl_2$	574	555	500	477
$[Au(en_2-2H)]Cl$	570	550	482	

Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß die Reaktion $[Au(en)_2]Cl_3$ mit $NaNH_2$ in flüssigem Ammoniak unter schärferen Reaktionsbedingungen ($p \approx 13$ bar, $T = 25^{\circ}C$) ein in Wasser und Alkohol unlösliches, amorphes und beim Erhitzen leicht verpuffendes Reaktionsprodukt liefert. Aufgrund seines Löslichkeitsverhaltens sowie des IR-Spektrums (Abb. 7d), in dem eine starke Verbreiterung der Absorptionsbanden zu beobachten ist, muß auf ein polymeres Produkt geschlossen werden. Offensichtlich kommt es zu einer Vernetzung der [Au(en-2H)]-Einheiten. Ein Strukturvorschlag kann jedoch nicht gegeben werden.

1.3. Hydrolyse des Tetrammingold(III)-Ions

Bereits im Abschnitt 1.2. wurde angedeutet, daß bei der Knallgoldbildungsreaktion auch Hydrolysereaktionen zu berücksichtigen sind.

Nach Untersuchungen von SKIBSTEDT und BJERRUM [5] erleidet das Tetrammingold(III)nitrat im pH-Bereich von 2 - 5 eine langsame Hydrolyse gemäß der Gleichung

$$[Au(NH_3)_4]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Au(NH_3)_3(OH)]^{2+} + NH_4^+$$

Die Hydrolyse verläuft dabei selbst noch in 10 m NH_4NO_3-Lösung.

Neben der Säurereaktion des Tetrammingold(III)nitrats ist demnach auch die Hydrolyse in die Knallgoldbildungsreaktion mit einzubeziehen.

1.4. Umsetzung des $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$ mit $NaNH_2$ in flüssigem Ammoniak

Um Hydrolysereaktionen bei der Knallgoldbildung auszuschliessen, wurde das Tetrammingold(III)-Ion in trockenem, flüssigem Ammoniak mit $NaNH_2$ zur Reaktion gebracht, in der Hoffnung einheitlichere und eventuell kristalline Produkte zu erhalten. Es konnten auf diese Weise jedoch nur hochexplosive und amorphe Substanzen gewonnen werden (vergl. dazu [28]). Mit Hilfe von Guinieraufnahmen gelang es jedoch im Reaktionsgemisch NH_4NO_3 nachzuweisen, was auf eine primäre Bildung von Amidoliganden hinweist. Auf eine weitere Untersuchung des Produktes wurde,wegen des explosiven Charakters, verzichtet. Auch ließ die Anfertigung von Schwingungsspektren keine genauere Information erwarten, da die im Vergleich zum Knallgold interessanten Banden um 1100 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1}(siehe 2.3.) durch die Absorptionen des Nitrations verdeckt werden.

1.5. Versuche zur Darstellung von kristallinem Knallgold

Die sicherste Methode zur Ermittlung der Konstitution des Knallgoldes ist eine Röntgenstrukturanalyse. Dazu werden jedoch Einkristalle in der Größenordnung von 0,05 mm bis 0,1 mm benötigt. Bisher fiel das Knallgold, wie bereits erwähnt bei allen Darstellungsversuchen stets amorph an. Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun nach einer Methode zur Kristallisation des Knallgoldes gesucht werden.

1.5.1. Diskussion der möglichen Kristallzuchtmethoden

Es steht heute ein breites Angebot an Kristallzüchtungsmethoden zur Verfügung die sich zum größten Teil auch im Labormaßstab anwenden lassen [29]. Die vielfältigen Züchtungsmethoden lassen sich dabei grob in fünf Gruppen einteilen.

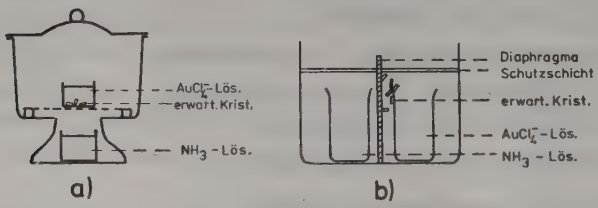
1) Kristallzüchtung aus gasförmiger Phase
   a) durch chemische Reaktion
   b) durch Transportreaktion
   c) durch Sublimation
2) Kristallzüchtung in der Schmelze
3) Kristallzüchtung in fester Phase
   a) durch Rekristallisation
   b) durch Mehrphasendiffusion
4) Kristallzüchtung in Lösung
   a) durch Umkristallisation
   b) durch Diffusionsvorgänge und chemische Reaktion
5) Kristallzüchtung unter hydrothermalen Bedingungen

Berücksichtigt man die besondere thermische Labilität des Knallgoldes, sowie seine Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, so entfallen zur Darstellung eines kristallinen Produktes die Methoden nach Punkt 1), 2), 3) und 4a).

1.5.1.1. Kristallzucht in Lösung durch Diffusionvorgänge und chemische Reaktion

Für die Züchtung von thermisch zersetzlichen Substanzen und solchen mit Umwandlungspunkten sind die Züchtungsmethoden aus Lösungen, die ein Wachstum unter 100°C gestatten, besonders geeignet. Eine langsame Übersättigung der Lösung ist dabei Bedingung für die Entstehung von Kristallen. Im Falle des unlöslichen Knallgoldes kann eine Übersättigung nur durch Diffusion und chemische Reaktion erreicht werden. Dabei läßt man entweder die beiden Reaktionskomponenten über reines Lösungsmittel als Vermittler ineinander diffundieren (Abb. 10a), oder einer der Reaktionspartner diffundiert aus einer mit Lösung in Kontakt stehenden Phase, z.B. einer Gasphase, zu (Abb. 10b). Eine Verbesserung der diffusionskontrollierten Kristallisation kann bei einigen Substanzen durch eine Herabsetzung der Diffusionsgeschwindigkeit mittels eines zusätzlich eingefügten Diaphragmas erreicht werden.

Abbildung 10 : Anordnung zur diffusionskontrollierten Kristallisation (Anstelle der erwarteten Kristalle ergaben sich feine Knallgoldniederschläge)



Auf diese Weise konnten gut ausgebildete Kristalle von vielen schwerlöslichen Verbindungen erhalten werden [29]. Versuche kristallines Knallgold mit den apparativen Anordnungen der Abb. 10 darzustellen schlugen fehl, sie führten nur zu amorphen Produkten. Als mögliche Ursache könnte eine zu hohe spontane Keimbildung vermutet werden. Bei der Züchtung aus Lösung ergibt sich für die Kinetik der Kristallisation die Besonderheit, daß im allgemeinen das metastabile Übersättigungsgebiet, in dem noch keine spontane Keimbildung auftritt,

im Vergleich zu anderen Züchtungsmethoden sehr klein und empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen ist [29]. Besonders klein wird das metastabile Übersättigungsgebiet naturgemäß bei sehr schwer löslichen Substanzen.

1.5.1.2. Versuche zur Kristallzüchtung in Gelen

Gele, insbesondere wässrige Silikatgele besitzen die für die Kristallzucht wichtige Eigenschaft, die spontane Keimbildungsrate sehr stark zu vermindern [30]. Das Gel wirkt dabei als hochviskose, chemisch innerte Lösung in der die Reaktionskomponenten ineinanderdiffundieren, während Konvektionserscheinungen, wie sie bei den üblichen Diffusionsmethoden auftreten können, ausgeschlossen werden. Durch das ausschließlich diffusionskontrollierte Kristallwachstum und die sehr verringerte Keimbildungshäufigkeit eignet sich die Kristallzucht in Gelen in besonderer Weise vor allem für Substanzen, die eine sehr geringe Löslichkeit besitzen oder sich thermisch sehr leicht zersetzen [29,30]. Berücksichtigt man weiterhin den möglichen chromatographischen Effekt des Silikatgels bei der Auftrennung von Reaktionsprodukten, so ist bei der Knallgoldfällung mit der Reaktionsführung in einem Silikatgel die beste Voraussetzung für die Bildung eines kristallinen Produktes gegeben.

Werden als Züchtungsgefäße einfache Reagenzgläser verwendet, so wird das Gel mit einer Reaktionskomponente gemischt und die zweite Komponente ist in der überstehenden Lösung enthalten. Bei der Benutzung von U-Rohren befinden sich die Reaktionskomponenten in den beiden durch das Gel getrennten Schenkeln. Durch die Verwendung eines Doppelbombenrohres können auch Versuche mit flüssigem Ammoniak als Reaktant bei Raumtemperatur unter Druck durchgeführt werden. Die Tabelle 30 des experimentellen Teils enthält die Ergebnisse und die Bedingungen der durchgeführten Kristallisationsversuche. Um die Einflüsse von Diffusionsgeschwindigkeit, Keimbildung und

pH-Variation auf die Fällungsreaktion und die Kristallbildung zu berücksichtigen, wurden folgende Versuchsparameter variiert:

- unterschiedliche Dichte des Gels
- unterschiedliche Konzentration der Komponenten
- unterschiedliche pH-Werte des Gels
- Anwendung von homogener und heterogener Keimbildung

Bei keinem der Versuche wurde eine kristalline Knallgoldfällung beobachtet. Wenn es zu einer Fällung kam (gelb - braun), so war der Niederschlag stets flockig, amorph, sofern nicht, besonders bei höheren pH-Werten, bereits eine teilweise Reduktion zu elementarem Gold auftrat. Es sei jedoch bereits hier darauf hingewiesen, daß die Kristallzucht in Silikatgelen im Falle der Goldverbindungen $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ (Kap. 5.1.1.) und $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (kap. 5.1.9.) dagegen positive Ergebnisse brachte.

1.6. Zusammenfassende Diskussion

Die eindeutig charakterisierten Gold-Stickstoff-Verbindungen, $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$ [4], $AuCl_3 \cdot NH_3$ [6], $[AuBr_2(NH_3)_2]^+$ [7], $NH_4[AuCl_4]$ [6], sind im Gegensatz zum Knallgold wohldefinierte, kristalline und nicht explosive Verbindungen. Es ist deshalb anzunehmen, daß es sich beim Knallgold nicht um einfache Goldamminkomplexe oder Goldhalogenidammoniakate handelt. Auch kann die Tatsache, daß eine Gold-Stickstoff-Bindung vorliegt nicht allein die Ursache für die Explosivität des Knallgoldes sein.

Andererseits entstehen bei der Umsetzung des Tetramminogold(III)nitrats mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak unter Feuchtigkeitsausschluß explosive Produkte [28]. Dieses unterstützt die Annahme von WEITZ, daß eine mögliche Art des Knallgoldes aus Goldamiden besteht. Als Beispiel für ein explosives Amid findet sich in der Literatur das dunkelrot kristallisierende $BiONH_2$ [31].

Im Falle des Ethylendiamingold(III)-Komplexes konnte durch die Isolierung der Reaktionsprodukte und deren analytische und schwingungsspektroskopische Charakterisierung eindeutig nachgewiesen werden, daß die Ammingruppen unter Baseneinfluß Protonen abgeben und die entsprechenden Amidoverbindungen entstehen. Dabei ist zu beachten, daß das $[Au(en_2\text{-}2H)]Cl$ in Analogie zum Knallgold beim Erhitzen leicht verpufft. Die Deprotonierung ist im UV-Spektrum durch das Auftreten einer neuen Absorptionsbande, die einem p_π-d_π-Charge-Transfer-Übergang zugeordnet wird, zu verfolgen.

Das analoge Tetramminogold(III)nitrat ist ebenfalls eine schwache Säure, und bei einer Reaktion mit Basen ist im ultravioletten Spektralbereich eine identische Absorptionsbande zu beobachten. Es kann dabei in Analogie zum Ethylendiaminkomplex angenommen werden, daß sich Amidoverbindungen bilden. Diese sind jedoch im Gegensatz zu den Ethylendiaminverbindungen nicht in Substanz zu isolieren, sondern man

beobachtet in konzentrierter Lösung eine sofortige und in sehr verdünnter Lösung eine verzögerte Fällung von Knallgold. Offensichtlich kommt es hierbei zu Kondensationsreaktionen. Die Bildung eines polymeren Kondensationsproduktes kann auch im Falle des Ethylendiamingold(III)chlorids beobachtet werden, jedoch nur unter wesentlich schärferen Reaktionsbedingungen ($P_{NH_3} \sim 13$ bar), da hier zunächst die Stabilisierungsenergie des Chelatkomplexes überwunden werden muß.

In Konkurrenz zur Deprotonierung erleidet das Tetrammingold(III)-Ion in wässriger Lösung eine langsame Hydrolyse. Die Deprotonierungs- und die Hydrolysereaktion bilden offensichtlich die ersten Reaktionsschritte bei der Bildung von Knallgold, denen sich Kondensationsreaktionen, ähnlich den Kondensationsreaktionen, die zur Fällung von Hydroxiden führen, anschließen. Die bei der Startreaktion entstandene Amidogruppe vermag als starke Lewisbase sicherlich eine vorhandene Au-NH_3-Bindung anzugreifen unter Substitution des NH_3-Liganden und Ausbildung einer NH_2-Brücke, die ihrerseits eventuell weitere Kondensationsreaktionen eingeht. Analog verhält sich sicherlich die Hydroxylgruppe.

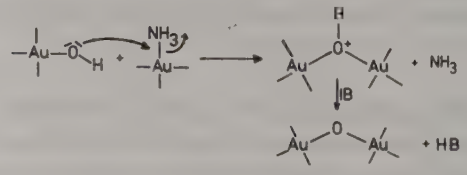
Startreaktionen :

1) $[Au(NH_3)_4]^{3+} + NH_3 \longrightarrow [Au(NH_3)_3(NH_2)]^{2+} + NH_4^+$

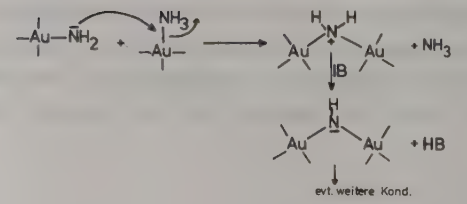
2) $[Au(NH_3)_4]^{3+} + H_2O \longrightarrow [Au(NH_3)_3(OH)]^{2+} + NH_4^+$

mögliche Folgereaktionen :

a)



b)



Derartige Säure-Basen-Kondensationsreaktionen sind beim benachbarten Quecksilber schon länger bekannt [32]. Bei den Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen gelangt man, zumindest formal, unter Kondensation über das unschmelzbare Präzipitat, $^{1}_{\infty}[HgNH_2]Cl$, und das Amidoquecksilberhalogenid, $^{2}_{\infty}[Hg_3(NH_2)][HgBr_3]Br$, schließlich zur Millonschen Base und deren Salze. Es tritt eine fortschreitend immer höherdimensionale Verknüpfung der Hg-Ionen über N-Brücken ein, bis zur Ausbildung des SiO_2-analogen Raumnetzes der Millonschen Base, $^{3}_{\infty}[Hg_2N]OH$. Das Hg^{2+} ist dabei stets linear koordiniert.

Beim Gold(III) kommen zwei weitere zur Kondensation befähigte Koordinationsstellen hinzu. Außerdem besitzt das Gold, im Unterschied zum Quecksilber, das eine ausgeprägte selektive Affinität zum Stickstoff zeigt, ein ambivalentes Reaktionsverhalten gegenüber Sauerstoff- und Stickstoffliganden. Neben NH_2-Brücken sind demnach auch OH- bzw. O-Brücken denkbar. Die Ausbildung geordneter Kondensationsprodukte ist dadurch sehr erschwert; dieses erklärt den ausgeprägt amorphen Charakter des Knallgoldes. Es würde auf diese Weise verständlich, weshalb die Kristallisationsversuche in Gelen keinen Erfolg zeigten.

NH_3-, NH_2- und NH-Liganden zeigen im Infrarotspektrum unterschiedliche Schwingungsfrequenzen, wie Untersuchungen von BRODERSEN und BECHER [32] an Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen zeigen. Durch analytische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Knallgoldproben soll nun versucht werden, eine Aussage über die im Knallgold enthaltenen Baugruppen zu erarbeiten. Dabei ist zu beachten, daß im Gegensatz zu den Quecksilberverbindungen beim Knallgold auch mit Metall-OH- bzw. Metall-O-Gruppen zu rechnen ist, deren Schwingungsbanden eventuell mit denjenigen, die durch die Stickstoffliganden erzeugt werden, überlagern.

2. Analytische und spektroskopische Untersuchungen an Knallgoldproben

2.1. Einfluß der Zusammensetzung auf die Explosivität

Die Explosivität der trockenen Knallgoldniederschläge hängt stark von den Darstellungsbedingungen ab. Das beobachtete auch bereits E. WEITZ [3] bei seinen ausführlichen Untersuchungen im Knallgoldsystem. So bewirkt eine Fällung mit einem steigenden Überschuß an Ammoniak eine deutliche Zunahme der Explosivität. Mit drei Mol NH_3 *) gefälltes Knallgold führt nur beim Erhitzen zu einer leichten Verpuffung, wogegen ein mit acht Mol NH_3 erhaltener polymerer Körper bereits auf Schlag explodiert.

In feuchtem Zustand sind die Niederschläge nicht explosiv und gefahrlos zu handhaben. Getrocknetes Knallgold sollte aus Sicherheitsgründen jedoch nie in Mengen über 500 mg manipuliert werden. Die Analysenergebnisse der mit verschiedenen Molmengen NH_3 gefällten Knallgoldproben sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Zum Vergleich wurden Werte von E. WEITZ [3] mit aufgeführt. Die leichten Abweichungen in den Ergebnissen sind wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Analysenmethoden zurückzuführen (siehe Legende zu Tab. 7). Man erkennt deutlich eine Abnahme des Chlorgehalts bei gleichzeitig steigendem Stickstoffgehalt. Trägt man in einem Diagramm die gefundenen Molverhältnisse gegen die angewandte Menge NH_3 auf, so erkennt man deutlich, daß sowohl die Stickstoff- als auch die Chlorwerte einem Grenzwert zustreben: 1,4 Atome Stickstoff pro Atom Gold bzw. 0,3 Atome Chlor pro Atom Gold (Abb. 11).

Während aufgrund der FIR-Daten (Kap. 2.2.) bei der Fällung mit einem geringen Überschuß an NH_3 noch kovalente Gold-Chlor-Bindungen im Knallgold anzunehmen sind, erfolgt bei

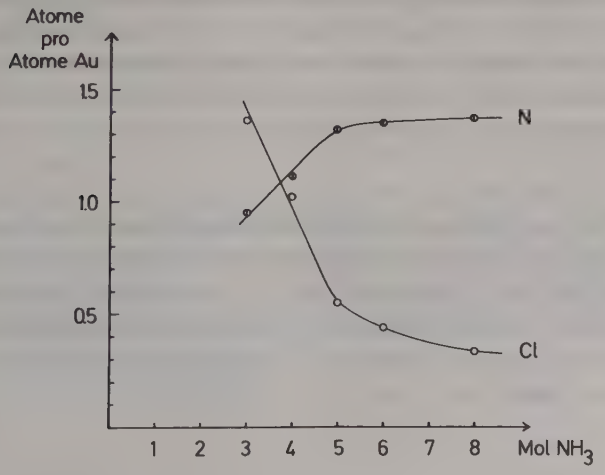
*) Die angegebenen molaren Mengen NH_3 beziehen sich im folgenden immer auf 1 Mol $HAuCl_4$

Tabelle 7 : Analysenergebnisse verschiedener Knallgoldproben

Probe Nr.	Angew. Mol NH_3 auf 1 Au	Atomverh. im Niederschlag a)				Vergleichswerte E. WEITZ b)			Reakt. der Lösung	Explosivität
		Au	N	Cl	O	Au	N	Cl		
1	3	1,0	0,95	1,36	0,33				leicht sauer d)	leichte Verpuffung beim Erhitzen
2	4	1,0	1,11	1,02	0,43	1,0	1,16	1,12	neutral	
	4					1,0	0,99	1,07		
3	5	1,0	1,33	0,55	0,54	1,0	1,49	0,64	leicht alkal.	
4	6	1,0	1,35	0,44	0,87	1,0	1,47	0,59		
5	8	1,0	1,36	0,32	0,87	1,0	1,51	0,52	alkal.	Explosion auf Schlag
6	8	1,0	1,38	0,28	1,07 c)	1,0	1,49	0,47		

a) Analyse des Festkörpers; Rest auf 100% in 1.Näherung = O-Gehalt
b) Analyse der überstehenden Lösung und Rückschluß auf Festkörper
c) Die Probe wurde mehrmals mit H_2O ausgewaschen
d) unvollständige Goldfällung

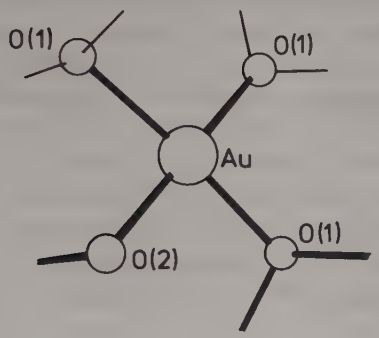
Abbildung 11 : Chlor- und Stickstoffgehalt der Knallgoldniederschläge als Funktion der angewandten Menge NH_3



der Anwendung eines größeren Überschusses an fällendem Reagenz zunehmend eine Solvolyse der Bindung, und das restliche analytisch gefundene Chlor liegt offensichtlich in Form von Cl^--Ionen im Festkörper vor (vergl. Kap. 2.2.). Ein Ladungsausgleich für den abnehmenden Chlorgehalt kann durch NH_2^-- und NH^{2-}- sowie aufgrund gleichzeitig ablaufender Hydrolysereaktion auch durch OH^-- bzw. O^{2-}-Gruppen erfolgen, die als mögliche Brükkenliganden für eine zunehmende Vernetzung sorgen. Derartige hochpolymere, über Stickstoffbrücken vernetzte Strukturen sind beim Quecksilber bereits seit längerer Zeit bekannt und gesichert (unschmelzbares Präzipitat, Amidoquecksilberhalogenid, Millonsche Base) [32,33,34]. Auch für andere Schwermetallhalogenid-Ammonolyseprodukte wurden hochpolymer vernetzte Strukturen postuliert, z.B. für die Reaktionsprodukte von Vanadin(IV)-, Zirkon(IV)- und Mo(V) chlorid in flüssigem NH_3 sowie für das Chrom(III)- und das Cobalt(III)amid, die beide durch Umsetzung der Hexamminsalze mit KNH_2 zugänglich sind [35,36] . Es ist dabei von Interesse, daß bei den Hg-N-Verbindungen die am stärksten vernetzte Millonsche Base einen leicht explosiven Charakter aufweist. Die Explosivität des Knallgoldes ist so gesehen eine Funktion des Polymerisationsgrades, d.h. der Anzahl verbrückender NH_2^-- bzw. NH^{2-}-Gruppen. Diese Annahme beinhaltet automatisch auch eine Erklärung für die besonders starke Explosionsneigung der in flüssigem NH_3, unter Wasserausschluß, dargestellten knallgoldähnlichen Niederschläge. Die alte Auffassung von E. WEITZ, der den explosiven Bestandteil des Knallgoldes als $Au_2O_3 \cdot xNH_3$ (x = 2, 3) formulierte, und dessen Explosivität in einer sehr hohen intramolekularen Verbrennungswärme begründet sah, vermochte hierfür keine Erklärung zu geben.

In jüngster Zeit konnte die Struktur des gewöhnlich amorph anfallenden und nur schwer kristallisierbaren Gold(III)oxids, Au_2O_3, bestimmt werden [38]. Es besitzt eine dreidimensional vernetzte Struktur mit dreibindigen (μ_3) und zweibindigen (μ) Sauerstoffbrücken. Jedes Goldatom ist dabei annähernd quadratisch planar von drei- und zweifach verbrückenden Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 12).

Abbildung 12 : Die AuO_4-Einheit in der Au_2O_3-Struktur [38]

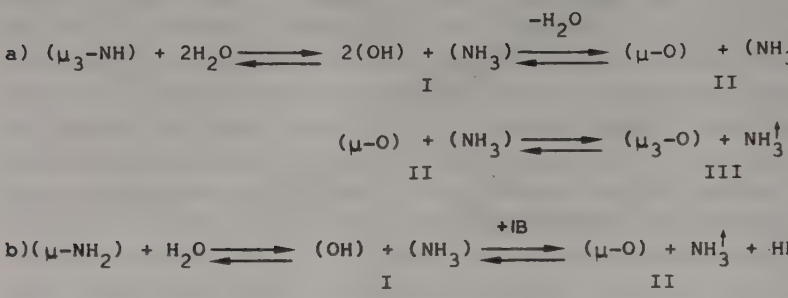


Auch das AuOCl zeigt eine polymere Raumstruktur, in welcher die Goldatome über μ_3-Sauerstoffatome verbunden sind, und jedes Au-Atom zusätzlich einen endständigen Chlorliganden trägt [39]. Ersetzt man die Sauerstoffatome des Au_2O_3 durch (μ-NH_2)- und (μ_3-NH)-Brückenelemente, und kompensiert die verbleibende positive Ladung durch Chloridionen, so ergibt sich für die resultierende Strukturformel $^3_\infty[Au_2(\mu_3\text{-}NH)_2(\mu\text{-}NH_2)]Cl$ ein Au : N : Cl -Verhältnis von 1 : 1,5 : 0,5. Dieses Atomverhältnis entspricht annähernd den von E. WEITZ gefundenen Analysenwerten *). Die Analysen der getrockneten Knallgoldniederschläge erbrachten im Vergleich hierzu bei den mit einem größeren Überschuß an NH_3 gefällten Proben durchschnittlich etwas niedrigere Chlor- und Stickstoffwerte, was wohl auf Hydrolysereaktionen bei der Knallgoldbildung zurückzuführen ist, wofür auch der zunehmende Sauerstoffgehalt spricht (Tab. 7).

Zur Ableitung eines Strukturmodells für das Knallgold ist es aufgrund der erwähnten konkurrierenden Hydrolysenvorgänge sicherlich gestattet, das Knallgold als ein partielles Hydrolyseprodukt der idealisierten Verbindung $^3_\infty[Au_2(\mu_3\text{-}NH)_2(\mu\text{-}NH_2)]Cl$

*) siehe Legende Tabelle 7

aufzufassen, wobei die Stickstoffbrücken teilweise durch endständige OH^-- und NH_3-Liganden bzw. durch (μ-O)- und (μ_3-O)-Brücken ersetzt wurden, gemäß den formalen Reaktionsgleichungen:



(Eine weitere Möglichkeit zur Ausbildung von Sauerstoff-Brükken ist natürlich gegeben, indem OH-Liganden bzw. (μ-O)-Brükken mit noch vorhandenen Au-Cl-Bindungen Kondensationsreaktionen eingehen.) Bei der Verwendung eines größeren NH_3-Überschusses werden die Gleichgewichte $a)_{II-III}$ bzw. $b)_{I-II}$ sicherlich in zunehmendem Maße auf die linke Seite zu den Reaktionsprodukten $a)_{II}$ bzw. $b)_{I}$ hin verschoben, so daß dabei mit einer Zunahme an endständigen NH_3-Liganden gerechnet werden kann. Diese Annahme wird durch die Infrarotspektren unterstützt (Kap. 2.3.).

Mit zunehmender Menge an fällendem Reagenz tritt demgemäß eine fortschreitende Ammonolyse der Au-Cl-Bindung ein, unter steigender Vernetzung über Stickstoffbrücken, wobei jedoch der ideale Vernetzungsgrad aufgrund einer zunehmenden Hydrolyse in wässrigem Milieu nicht erreicht wird. Mit dieser Modellvorstellung lassen sich die Analysenwerte der Tabelle 7 in sinnvoller Weise erklären.

Wäscht man die Knallgoldniederschläge wiederholt mit verdünnter Ammoniaklösung aus, so beobachtete bereits E. WEITZ eine gesteigerte Neigung zur explosiven Zersetzung. Der Chlorgehalt derart behandelter Niederschläge nimmt bei gleichbleibendem Stickstoffgehalt in definierter Weise ab. Durch Analyse

der ausgewaschenen Niederschläge sowie der mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Lösungen konnte E. WEITZ die in Abb. 13 wiedergegebene, in mehreren Versuchen reproduzierbare Kurve für die Chlorabgabe erstellen, deren Verlauf er zu seiner Zeit jedoch noch nicht chemisch zu deuten wußte. Der Kurvenverlauf ist, in heutiger Sicht, typisch für eine FREUNDLICH'sche Absorptionsisotherme, wie sie bei chemischer Absorption von Gasen und gelösten Stoffen an Festkörpern, aber auch bei Ionenaustauschvorgängen beobachtet wird [40,41]. Die Gleichgewichtskonstante für Ionenaustauscher ist dabei in 1. Näherung gegeben durch die Bedingung

$$(1) \qquad \frac{\overline{x_1}}{\overline{x_2}} \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^p = \text{konst.} \qquad [42]$$

mit den Indizes für die Ionensorte, $\bar{X}$ für den Molenbruch in der festen Phase, c für die Konzentration in Lösung und p einer natürlichen Zahl. Nimmt man für das Knallgold nun die einfache Ionenaustauschreaktion

$$\overline{Kn^+Cl^-} + (OH^-)_{Lsg.} \rightleftharpoons \overline{Kn^+OH^-} + (Cl^-)_{Lsg.} \quad x)$$

an, so sollten die Meßpunkte der Abb. 13 gemäß der Bedingung (1) der Geradengleichung

$$(2) \qquad \log \frac{\overline{n_{Cl}}}{\overline{n_{gr}} - \overline{n_{Cl}}} = p \cdot \log(c_{Cl}) + \log(\text{konst.})$$

gehorchen, was sich an Abb. 14 verifizieren läßt. ($\overline{n_{Cl}}$ = Chloridionenkonzentration im Festkörper in Anzahl Chlorionen/Goldatome, $\overline{n_{gr}}$ = Grenzkonzentration an Chloridionen im Festkörper; c_{OH} wurde den Versuchsbedingungen entsprechend als konstant angenommen).

---

x) Kn^+ = polymeres Knallgoldgerüst mit positiver Überschußladung

Abbildung 13 : Chlorgehalt ausgewaschener Knallgoldniederschläge als Funktion der Chloridionenkonzentration der damit im Gleichgewicht befindlichen Lösungen [3]

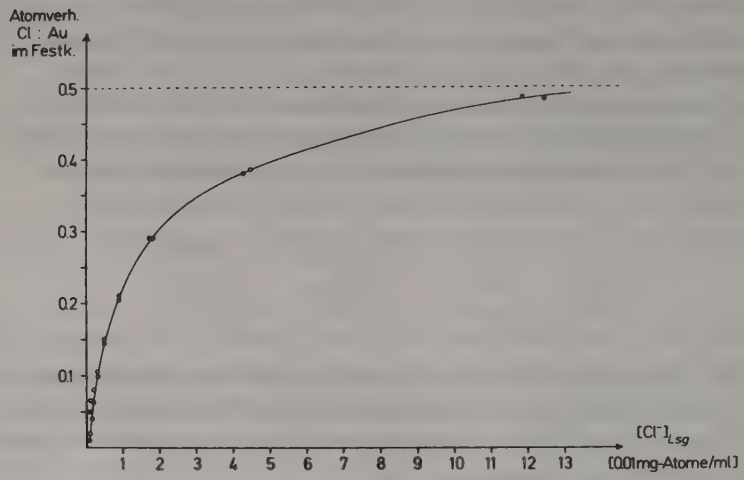
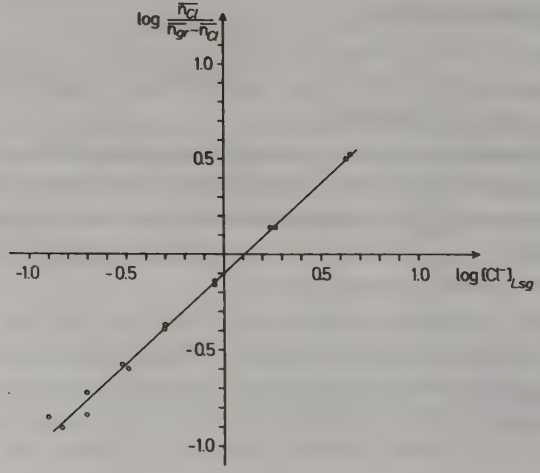


Abbildung 14 : Logarithmische Darstellung der Abb. 13 entsprechend der Geradengleichung (2) auf S. 39



Beim Auswaschen der Knallgoldniederschläge kommt es offensichtlich zu einem Austausch von Cl^-- gegen OH^--Ionen. Eine analoge Austauschreaktion findet man beim benachbarten Quecksilber in der Reaktion des Chlorids der Millonschen Base, $[Hg_2N]Cl$, mit Hydroxylionen zu d e r Millonschen Base, $[Hg_2N]OH$. Auch in diesem Fall bewirkt der Ersatz von Chloridionen durch OH^--Ionen eine Steigerung der Explosivität.

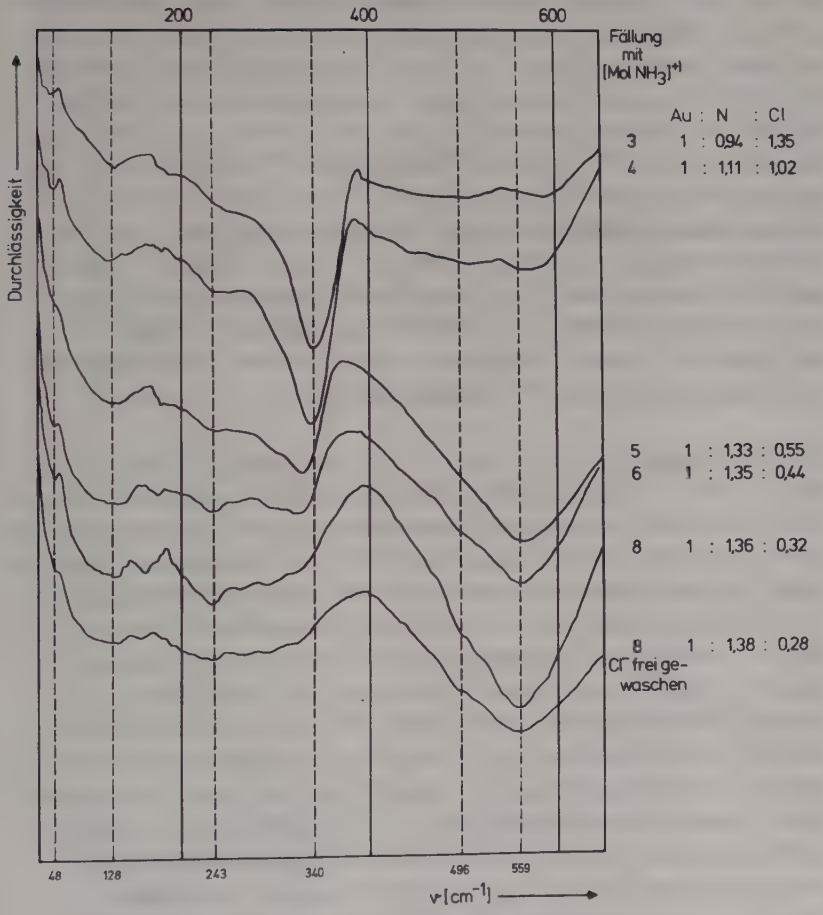
Wie bereits erwähnt, erhielten wir durch Umsetzung von Gold(III)-salzen in flüssigem Ammoniak (Kap. 1.4.) außerordentlich explosive polymere Festkörper. Zersetzung tritt hier bereits bei leichter Berührung mit einem Teflonspatel ein. Da Hydrolysevorgänge aufgrund der Darstellungsbedingungen auszuschließen sind, kann das polymere Raumnetz nur durch Stickstoffbrücken aufgebaut werden. Dies führt zu der möglichen Formulierung $^3_\infty[Au_2(\mu\text{-}NH_2)(\mu_3\text{-}NH)_2]^+X^-$ ($X^- = Cl^-$, NO_3^- je nach Ausgangssubstanz). Die Fällung dieser sauerstofffreien sehr explosiven Substanzen unterstreicht die Annahme, daß Amido- bzw. Imidobrücken für die Explosivität der Knallgoldverbindungen verantwortlich sind.

2.2. FIR-Messungen an Knallgoldproben verschiedener Zusammensetzung

Zur Unterstützung der im vorstehenden Teil diskutierten Modellvorstellung über die Struktur des Knallgoldes,sollte die Auswirkung der Darstellungsbedingungen auf die Schwingungsspektren der Knallgoldniederschläge untersucht werden. Hierzu dienten die in Tabelle 7 aufgeführten Proben, deren FIR-Schwingungsspektren in Abb. 15 wiedergegeben sind. Um den Zusammenhang zwischen Schwingungsspektrum und Zusammensetzung besser zu verdeutlichen, wurden die verwendeten Mengen an NH_3 sowie die in den Niederschlägen gefundenen Au : N : Cl -Verhältnisse mit in die Abbildung aufgenommen. Den Spektren ist in eindeutiger Weise zu entnehmen, daß mit zunehmender Menge an fällendem Reagenz die anfangs vorhandenen kovalenten Au-Cl-Bindungen gespalten werden. Die ausgeprägte Absorption bei 340 cm^{-1} nimmt parallel zum Chlorgehalt ab und ist bei 6 Mol NH_3 gänzlich im Untergrund verschwunden. Für das in den Niederschlägen auch bei höherer zur Fällung verwandter NH_3-Menge verbleibende Chlor muß dementsprechend eine ionische Bindung angenommen werden.

Die bei tieferen Frequenzen erkennbaren Absorptionen sind zu wenig ausgeprägt und von zu komplexer Natur, um sie für eine eingehende Diskussion der in diesem Bereich zu erwartenden Deformationsschwingungen verwerten zu können. Die breite Absorptionsbande bei 560 cm^{-1} soll im nächsten Kapitel im Rahmen der Schwingungsspektren des Bereichs von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} diskutiert werden.

Abbildung 15 : FIR-Spektren von Knallgoldproben verschiedener Zusammensetzung im Bereich von 650 cm^{-1} bis 50 cm^{-1}



2.3. Schwingungsspektren im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} von Knallgoldproben verschiedener Zusammensetzung

Abbildung 16 zeigt die Schwingungsspektren der in Tabelle 7 aufgeführten Knallgoldproben im Frequenzbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}. Wie bei den FIR-Spektren sind auch hier zusätzlich die Mengen an verwendetem NH_3 sowie die in den Niederschlägen gefundenen Au : N : Cl -Verhältnisse mit angeführt. Man erkennt starke Absorptionen im Bereich der OH- und NH-Valenzschwingungen. Ebenso weisen die Spektren intensive Banden bei 1625 cm^{-1}, 1546 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} auf und mit etwas schwächerer Intensität bei 1090 cm^{-1}, 1025 cm^{-1} und 835 cm^{-1}. Starke Banden wiederum finden sich im Bereich der Au-O- und Au-N-Schwingungen zwischen ~ 650 cm^{-1} und ~ 550 cm^{-1}. Sehr deutlich erkennt man eine Änderung des Spektrums bei steigender Zugabe von NH_3. Die Banden bei 835 cm^{-1}, 1300 cm^{-1} und 1546 cm^{-1} sowie insbesondere die zunächst kaum wahrnehmbare Bande bei 1025 cm^{-1} nehmen stark zu.

Um eine Zuordnung der Banden treffen zu können, sind in Tabelle 8 die Frequenzen des Knallgoldes den Frequenzen theoretisch möglicher Baugruppen gegenübergestellt. Die bei 1300 cm^{-1} auftretende Schwingungsbande ist danach eindeutig der symmetrischen Deformationsschwingung eines NH_3-Liganden zuzuordnen. Eine andere Zuordnung ist in diesem Frequenzbereich nicht möglich. BRODERSEN und BECHER [32] fanden im Schwingungsspektrum des unschmelzbaren Präzipitats, $^1_\infty[HgNH_2]X$ (X = Halogen) zwar eine Absorption bei 1260 cm^{-1}, welche sie der Wagging-Schwingung des $-NH_2-$ -Brückenliganden zuordneten, NAKAGAWA und Mitarbeiter [43] widersprechen jedoch aufgrund einer Normalkoordinatenanalyse für das $^1_\infty[Hg(NH_2)]^+$ dieser Auffassung und führen die auch von ihnen beobachtete Absorptionsbande auf geringe Verunreinigungen an schmelzbarem Präzipitat, $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$, zurück. Folgt man dieser Auffassung, so ist in konsequenter Weise die Bande bei 835 cm^{-1} der NH_3-Rocking-Schwingung und die Absorption bei 1546 cm^{-1} der asymmetrischen NH_3-Deformationsschwingung zuzurechnen. Interpretiert man schließlich die breite Bande

Abbildung 16 : IR-Spektren von Knallgoldproben verschiedener Zusammensetzung im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}

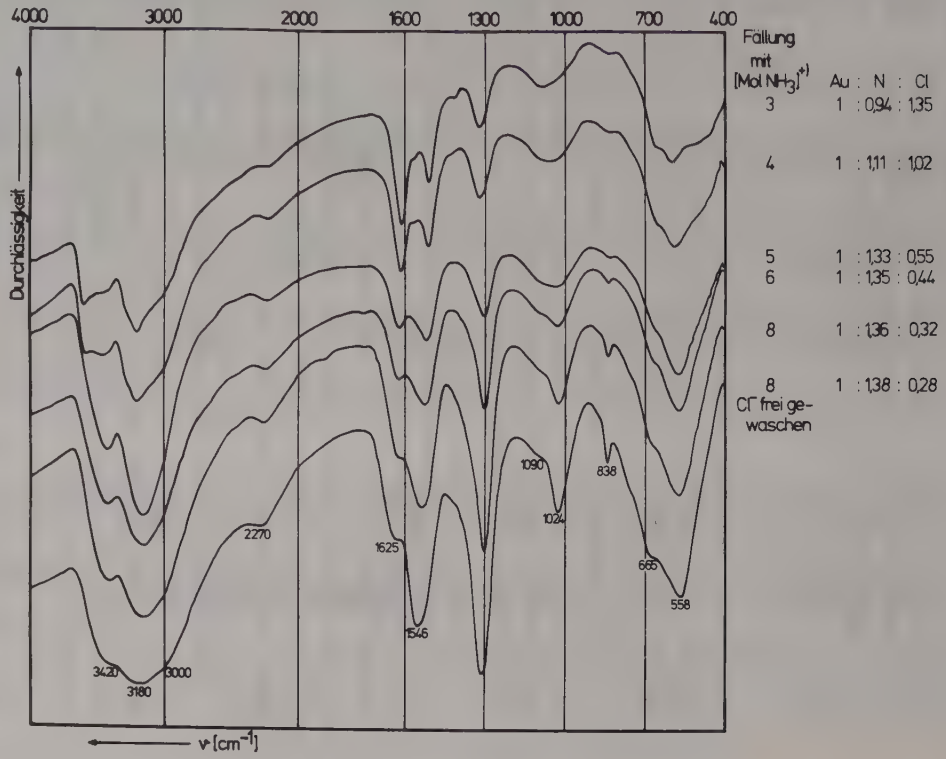
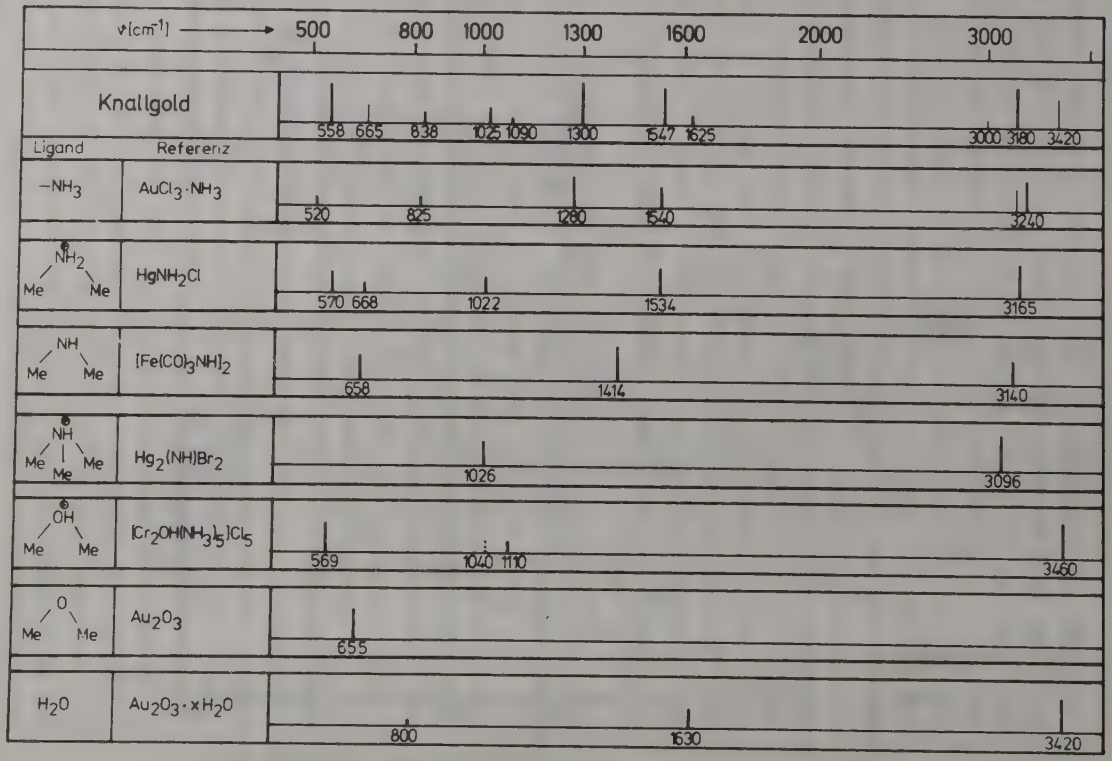


Tabelle 8 : Vergleich der im Knallgold beobachteten Schwingungsfrequenzen mit den Frequenzen theoretisch möglicher Baugruppen im Knallgold

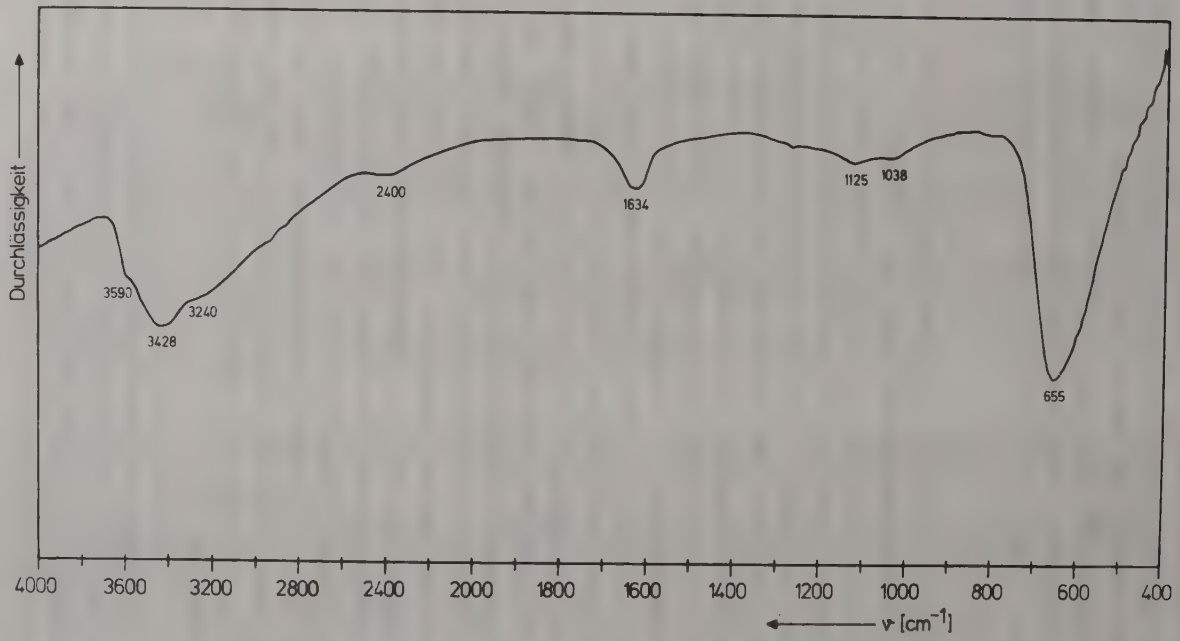


bei 3180 cm^{-1} als Absorption der NH_3-Valenzschwingung, so ist eine gute Übereinstimmung mit den Schwingungsfrequenzen des NH_3-Liganden im $AuCl_3 \cdot NH_3$ gegeben (Tab.29). Die Schwingungsspektren geben somit eindeutige Hinweise auf die Existenz endständiger NH_3-Liganden im Knallgold, deren Anzahl bei steigender Ammoniakzugabe offensichtlich zunimmt, wie aus der wachsenden Bandenintensität zu schließen ist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Überlegungen in Kap. 2.1. .

Schwierigkeiten bereitet die eindeutige Zuordnung der an Intensität stark zunehmenden Bande bei 1025 cm^{-1}. Theoretisch kann sie sowohl der Wagging-Schwingung einer NH_2-Brücke [43] als auch der N-H-Deformationsschwingung einer dreifachen Imidobrücke [32] oder der O-H-Knickschwingung einer OH-Gruppe [47] bzw. OH-Brücke [45] zugerechnet werden. Hydroxide zeigen im Frequenzbereich von 1000 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} meistens eine, bei verzerrten Gittern auch zwei OH-Knickschwingungen. Im wasserhaltigen Gold(III)oxid, $Au_2O_3 \cdot xH_2O$, findet man zwei entsprechende, jedoch sehr schwache Banden bei 1125 cm^{-1} und 1038 cm^{-1} (Abb. 17). Führt man in entsprechender Weise die zwei Absorptionsbanden im Knallgold bei 1025 cm^{-1} und 1090 cm^{-1} beide auf OH-Knickschwingungen zurück, bleibt unverständlich weshalb nur eine der Banden in der Intensität stark zunimmt. Des weiteren erwartet man aus chemischer Sicht in einem zunehmend alkalischen Milieu eher eine Abnahme der OH-Schwingungen durch Überführung der OH-Gruppen und -Brücken in O-Brükken. Aus diesem Grunde ordnen wir nur die Bande bei 1090 cm^{-1} der OH-Deformationsschwingung zu. Die stark zunehmende Absorption bei 1025 cm^{-1} ist dann auf die N-H-Deformationsschwingung einer Amido- bzw. einer Imidobrücke zurückzuführen.

Für eine Imidobrücke erwarten wir im Spektrum nur die Absorption bei 1025 cm^{-1} neben einer NH-Valenzschwingungsbande im Bereich von 3000 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1}. Im Knallgoldspektrum ist im geforderten Frequenzbereich eine entsprechende

Abbildung 17 : IR-Spektrum des $Au_2O_3 \cdot xH_2O$ (in KBr)



Absorption als Schulter zu erkennen. Da somit alle NH-Schwingungen einer Imidobrücke im Schwingungsspektrum beobachtet werden, kann mit einiger Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen von (μ_3-NH)-Gruppen im Knallgold geschlossen werden. Die Anwesenheit von (μ-NH)-Gruppen ist aufgrund des Infrarotspektrums dagegen auszuschließen. Im erwarteten Frequenzbereich um 1410 cm^{-1} ist keine Absorptionsbande zu erkennen.

Bei der Anwesenheit von Amidobrücken sollte neben der Absorption durch die Wagging-Schwingung bei 1025 cm^{-1} und der NH-Valenzschwingungsbande im Bereich um 3200 cm^{-1}, bei 1530 cm^{-1} die Absorption der NH_2-Deformationsschwingung zu beobachten sein. Die bei 1546 cm^{-1} im Knallgold-Schwingungsspektrum auftretende Bande wurde bereits der asymmetrischen Deformationsschwingung eines Amminliganden zugeordnet. Es bleibt noch die Möglichkeit, daß beide Banden überlagern. Auf das Vorliegen von Amidobrücken kann demgemäß aus dem Schwingungsspektrum nicht mit Eindeutigkeit geschlossen werden.

Die bei 1625 cm^{-1} zu beobachtende Bande weist zusammen mit der starken Absorption bei 3420 cm^{-1} auf Kristallwasser hin. Die gleichen Absorptionen finden sich auch im wasserhaltigen Gold(III)oxid, $Au_2O_3 \cdot xH_2O$.

Im Bereich der Gold-Sauerstoff- und Gold-Stickstoff-Schwingungen sind zwei ausgeprägte Absorptionsbanden zu beobachten. Eine bei 660 cm^{-1} sowie eine mit steigender Intensität bei 560 cm^{-1} bis 550 cm^{-1}. Im $Au_2O_3 \cdot xH_2O$ ist im Vergleich dazu nur eine starke Absorption bei 655 cm^{-1} zu erkennen, die von der Au-O-Valenzschwingung hervorgerufen wird. Dementsprechend ist im Knallgold die Bande bei 660 cm^{-1} der Au-O-Valenzschwingung und die Absorption bei $\sim$ 555 cm^{-1} den Au-N-Valenzschwingungen zuzuordnen.

2.4. Zusammenfassende Diskussion

Wie aufgrund der Interpretation der Analysendaten und der FIR-Schwingungsspektren anzunehmen ist, erleidet das $AuCl_4^-$-Ion in einer wässrigen Ammoniaklösung vorrangig eine zunehmende Ammonolyse.

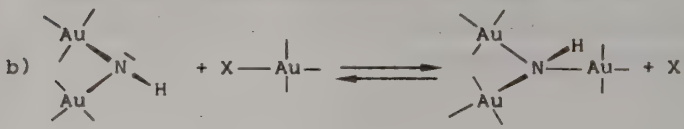
$$[AuCl_4]^- + xNH_3 \rightleftharpoons [AuCl_{4-x}(NH_3)_x]^{(x-1)+} + xCl^-$$

Die komplexen Ionen $[AuCl_{4-x}(NH_3)_x]^{(x-1)+}$ können dabei jedoch nicht in Substanz isoliert werden, sondern es kommt unter den Fällungsbedingungen in Analogie zum Tetrammingold(III)-Kation zu einer Abgabe von Protonen. Die Goldamminkomplexe sind als kationische Ammonosäuren aufzufassen.

$$[AuCl_{4-x}(NH_3)_x]^{(x-1)+} + NH_3 \rightleftharpoons [AuCl_{4-x}(NH_3)_{x-1}(NH_2)]^{(x-2)+} + NH_4^+$$

Durch die Bildung der NH_2^--Gruppen, die starke Lewisbasen-Eigenschaften aufweisen, ist die Voraussetzung für Kondensationsreaktionen gegeben, die zunächst zu einer Verknüpfung der Goldatome über Amidobrücken und durch weitere Protonenabspaltung zur Ausbildung dreifach verbrückender Imidogruppen führt. Auf die Existenz von μ_3-Imidobrücken im Knallgold kann aufgrund der schwingungsspektroskopischen Ergebnisse geschlossen werden. μ_2-Imidobrücken sind dagegen anhand der IR-Daten auszuschließen. Der Stickstoff erstrebt demgemäß wie in den entsprechenden Quecksilber-Verbindungen auch im Knallgold stets eine tetraedrischen Koordination.

a)

b) 

X = (Cl, NH_3)

Sieht man von Hydrolysereaktionen zunächst ab, so kann als idealisiertes Endprodukt dieser Kondensationsreaktionen aufgrund der gefundenen stöchiometrischen Verhältnisse ein polymeres Amidodiimidogold(III)chlorid, $[Au_2(NH)_2(NH_2)]Cl$, angenommen werden. Die Explosivität steigt dabei mit zunehmendem Vernetzungsgrad über Stickstoffbrücken.

Beim benachbarten Quecksilber sind die einzelnen Stufen vergleichbarer Ammonolysereaktionen der Quecksilber(II)halogenide als kristalline Verbindungen darstellbar ($[Hg(NH_3)_2]X_2$; $[Hg(NH_2)]X$; $[Hg_3(NH)_2]Br,HgBr_3$; Hg_2NX, X = Hal).

Bei der Ammonolyse der Gold(III)halogenide komplizieren sich die Verhältnisse insofern, als das Gold(III) im Gegensatz zum Hg(II) in wässrig-ammoniakalischer Lösung keine ausgeprägte Selektivität gegenüber Stickstoff als Liganden aufweist. Es kommt, wie die Analysen- und schwingungsspektroskopischen Ergebnisse der Knallgoldproben zeigen, zusätzlich zu den beschriebenen Ammonolysereaktionen zur Hydrolyse der Au-N- bzw. Au-Cl-Bindung. Das Knallgold ist als partielles Hydrolyseprodukt des idealisierten Amidodiimidogold(III)chlorids aufzufassen. Die damit verbundene hohe Zahl an Verknüpfungsmöglichkeiten gibt auch eine einsichtige Erklärung für die immer zu beobachtende röntgenamorphe Beschaffenheit der Knallgoldniederschläge.

Die Affinität des Gold(III) gegenüber Sauerstoff und Stickstoff ist somit,entsprechend der Stellung des Au im Periodensystem,zwischen der ausgeprägten Affinität des Hg(II) gegenüber Stickstoffliganden und der besonderen Affinität der ersten Übergangsmetalle gegenüber Sauerstoff anzusiedeln. Die Quecksilber(II)amido- und -imidoverbindungen zeigen eine spezifische Hydrolysenbeständigkeit. Amido- und Imidoverbindungen der eigentlichen Übergangsmetalle zeigen dagegen oft ein pyrophores oder explosives Verhalten bei der Reaktion mit Luftsauerstoff [35,36,37].

Zusätzlich zu den Hydrolysereaktionen kommt es bei höherer OH^--Ionenkonzentration zu einem Austausch der Cl^--Ionen des Knallgoldes gegen OH^--Ionen, womit, wie im Falle der Umsetzung $^3_\infty[Hg_2N]Cl + OH^- \rightleftharpoons {}^3_\infty[Hg_2N]OH$, eine Erhöhung der Explosivität verbunden ist.

Vergleicht man das Knallgold mit den polymeren Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen $[HgNH_2]^+$, $[Hg_3(NH)_2]^{3+}$, $[Hg_2N]^+$, so stellt sich die Frage weshalb bisher nicht auch im Falle des Knallgoldes weitere Kondensationsreaktionen bis hin zu einem theoretisch möglichen Goldnitrid, AuN, in dem alle Wasserstoffatome des tetraedrisch koordinierten Stickstoffs durch Metallatome ersetzt sind, beobachtet wurden. Eine Erklärung hierfür wäre, daß sich möglicherweise durch die Kombination der quadratisch planaren Umgebung für das Gold(III) und einer tetraedrischen Koordination für den Stickstoff keine dreidimensionale Vernetzung der Goldatome über μ_4-Stickstoffbrücken realisieren läßt.

3. Versuche zur Darstellung Knallgold-analoger Verbindungen mit organischen Aminen

Alkylamine besitzen wie Ammoniak Lewisbaseneigenschaften, und bilden als NH_3-analoge Liganden Koordinations- und Additionsverbindungen mit Metallhalogeniden. Bei der Anwendung eines Alkylaminüberschusses besteht, in weiterer Analogie zum Ammoniaksystem, die Möglichkeit zur Abspaltung von Aminprotonen und damit zur Ausbildung von Stickstoffbrücken zwischen mehreren Metallzentren. Bei sekundären Aminen ist jedoch die Fähigkeit zur Bildung dreifach verbrückender Alkylimidogruppen nicht mehr gegeben.

Im Hinblick auf das polymere Knallgold, in welchem aufgrund der Ausführungen in 3.1. bis 3.3. Amido- bzw. Imidobrücken zu postulieren sind, interessieren die Umsetzungen von Tetrachlorogoldsäure mit primären und sekundären Aminen. Bei der Verwendung primärer Amine erwarten wir einen dem Knallgold analogen Festkörper, nicht dagegen bei der Reaktion mit sekundären Aminen, falls die dreifache Verbrückung über Imidogruppen von entscheidender Bedeutung für die Knallgoldstruktur ist. Um dabei sterische Hinderungen weitgehend auszuschließen, wurden die Reaktionen zunächst mit Monomethylamin und Dimethylamin durchgeführt. Hierzu im Gegensatz stehen die Umsetzungen mit Mono-tertiärbutyl-amin und Di-isobutyl-amin, die durch ihre sperrigen Alkylgruppen sicher nur eine geringe Tendenz zur Bildung polymerer Produkte aufweisen.

3.1. Reaktion mit Monomethylamin

Zur Umsetzung wurden Monomethylamin-Dämpfe in eine wässrige $HAuCl_4$-Lösung (pH = 1·4) geleitet. Bereits bei pH = 2 bildete sich ein dem Knallgold analoger, gelbbrauner amorpher Niederschlag, der nach dem Trocknen beim Erhitzen verpuffte. Beim weiteren Einleiten von Monomethylamin verfärbte sich der Niederschlag dunkler. Eine zweite bei pH ~ 9 entnommene

Probe erwies sich nach dem Trocknen ebenfalls als leicht explosiv und amorph.

Im FIR-Spektrum zeigt sich in Analogie zum Knallgold eine zunehmende Aminolyse der kovalenten Au-Cl-Bindung. Das bei pH = 2 gefällte Knallgold läßt in seinem Spektrum bei 345 cm^{-1} noch deutlich eine Au-Cl-Valenzschwingungsbande erkennen, die in der bei pH ~ 9 erhaltenen Probe nicht mehr auftritt. Damit parallel verändert sich die bei 3190 cm^{-1} zu beobachtende NH-Valenzschwingungsbande der Methylamingruppe. Sie tritt bei pH = 2 noch intensiv und scharf in der für ein primäres Amin bezeichnenden Weise hervor. Bei pH ~ 9 hat sie sich jedoch so stark verbreitert, daß eine intensive Überlappung mit den ν-CH (~ 2990 cm^{-1})- und ν-OH (~3400 cm^{-1}) -Absorptionen eintritt und eine breite diffuse Bande von 2990 cm^{-1} bis 3400 cm^{-1} resultiert (Abb. 18). Dies läßt auf einen zunehmend amorphen Charakter, durch unrelmäßige Verknüpfung über N- und O-Brükken, analog zum Knallgold, schließen. Die beobachteten Schwingungen der beiden "Methyl-Knallgold"-Proben sind mit ihren Frequenzen in Tabelle 9 zusammengefaßt und den Absorptionen des Knallgoldes gegenübergestellt.

Abbildung 18 : OH-, NH- und CH-Valenzschwingungen von bei unterschiedlichen pH-Werten gefällten Methyl-Knallgoldproben

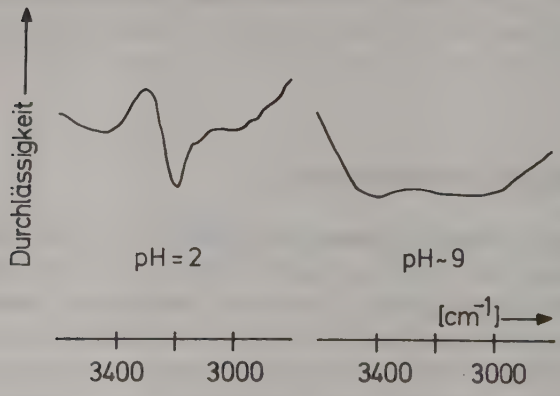


Tabelle 9 : Schwingungsfrequenzen der "Methyl"-Knallgold-Proben (pH = 2 und pH ~ 9) im Vergleich zu den Schwingungsfrequenzen des Knallgoldes

"Methyl"-Knallgold pH = 2 Frequenz [cm^{-1}]	Int.[b]	"Methyl"-Knallgold pH ~ 9 Frequenz [cm^{-1}]	Int.[b]	Zuordnung[c]	Knallgold[a] Frequenz [cm^{-1}]	Int.[b]	Zuordnung[c]
3445	st,br	3400	m	ν OH	3420	m-st,sch	ν OH
3195	st,br	3180	st	ν NH_2	3180	st	ν NH
2990	sch	3050	m-st	ν CH_3	3000	m-st,sch	
					2270	s	Komb.
1610	m-st	1620	m-st	δ H_2O	1625	m	δ H_2O
1565	st	1590	st	δ NH_2	1546	st	δ NH_3 asymm. / δ NH_2
1445	st	1440	st	δ CH_3 asymm.			
1410	m-s	1410	m				
1300	s	1295	m-s	δ CH_3 symm.	1300	st	δ NH_3 symm.
1260	s	1265	m-s				
1125	m	1110	m,sch	ν CN			
1090	st	1070	st,br	ρ NH, ρ OH	1090	s	ρ OH
					1024	m-st	γ NH_2
990	m	1000	st,br				
720	s	720	s,br	ρ CH_3	838	m	ρ NH_3
					665	m-st,sch	ν Au-O, ν Au-N
575	m	565	st	ν Au-N, ν Au-O	554	st	
345	st	-		ν Au-Cl			

a) Knallgoldprobe 5 (Tab. 7); b) s=schwach, m=mittel, st=stark, br=breit, sch=Schulter
c) ν=Valenzschw., δ=Deformationsschw., γ=Wagging-Schw., ρ=Rocking-Schw. bzw. Kippschw.

3.2. Reaktion mit Dimethylamin

Bei der Umsetzung von Dimethylamin mit $HAuCl_4$ gelang ausschließlich die Darstellung einer kristallinen Additionsverbindung, $AuCl_3 \cdot NH(CH_3)_2$. Es konnte dagegen kein Knallgold-analoges Produkt erhalten werden. Beim Einsatz eines größeren Überschusses an Dimethylamin war lediglich eine teilweise Reduktion zu elementarem Gold zu beobachten. Das $AuCl_3 \cdot NH(CH_3)_2$ ist durch die Zuordnung des Schwingungsspektrums (Tab. 10) und die Elementaranalyse (exp. Teil) eindeutig bestimmt.

3.3. Reaktion mit Mono-tertiärbutyl-amin

Auch in diesem System war es nicht möglich eine dem Knallgold vergleichbare Substanz zu erhalten. Es konnte wiederum nur eine kristalline Additionsverbindung, $AuCl_3 \cdot NH_2$(tert.-butyl), durch die Umsetzung von $HAuCl_4$ mit Mono-tertiär-butyl-amin gewonnen werden. Offensichtlich ist die sterische Hinderung der tert. Butylgruppe zu groß, um eine dem Knallgold vergleichbare Vernetzung über Alkylamido- bzw. Alkylimidogruppen zu ermöglichen. Die Schwingungsspektren sind in Abb. 19 wiedergegeben. Eine Liste der beobachteten Schwingungen findet sich in Tabelle 10.

Abbildung 19a : FIR-Spektrum von $AuCl_3 \cdot H_2N\text{-}C(CH_3)_3$

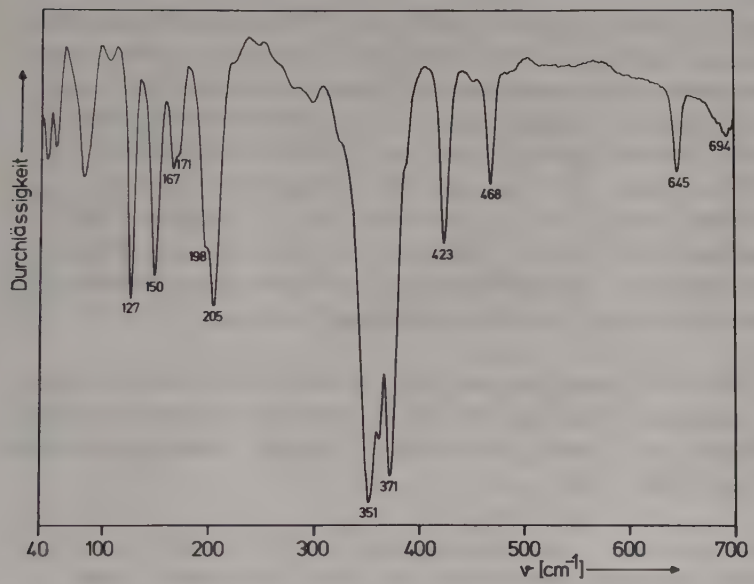
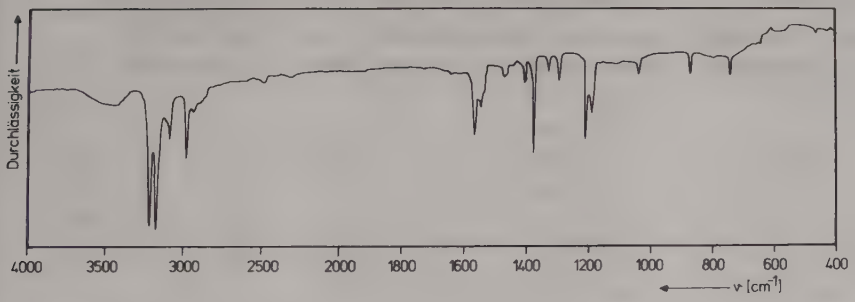


Abbildung 19b : IR-Spektrum von $AuCl_3 \cdot H_2N\text{-}C(CH_3)_3$ in KBr



3.4. Reaktion mit Di-isobutyl-amin

Auch mit Diisobutylamin war eine dem Knallgold ähnliche Substanz, wie erwartet, nicht zugänglich. Dagegen konnte in neutraler Lösung ein Tetramingold(III)chlorid dargestellt und isoliert werden, dessen beobachteten Schwingungsfrequenzen in Tabelle 10 aufgeführt sind. Das Tetradiisobutylamingold(III)chlorid fällt wie das Tetrammingold(III)nitrat in Form weißer leicht verfilzter Nadeln an. Im Gegensatz zum Tetrammingold(III)chlorid, welches sich sofort durch Angriff der Cl^--Ionen zu Knallgold umsetzt, ist das Tetra(diisobutylamin)gold(III)chlorid eine beständige Substanz.

Außer dem $[Au((isobutyl)_2NH)_4]Cl_3$ in neutraler Lösung, konnte in sauerem Medium das Diisobutylammonium-tetrachloroaurat, $[(isobutyl)_2NH_2]^+[AuCl_4]^-$, isoliert werden. (Schwingungsspektrum siehe Tab. 10).

Versucht man das Tetradiisobutylamingold(III)chlorid in flüssigem Ammoniak umzusetzen, so erhält man weder einen Alkylamidokomplex durch die Ablösung eines Protons, noch erfolgt eine einfache Substitution des Aminliganden durch NH_3, sondern es tritt überraschender Weise Reduktion ein unter Bildung von $AuCl \cdot 2NH_3$, wie durch Spektrenvergleich mit dem in 2.3. beschriebenen Produkt leicht feststellbar ist. Die Reduktion wird offensichtlich durch die leichte Oxidierbarkeit des Isobutylrestes zu Isobuten ermöglicht.

Tabelle 10 : IR-Schwingungsfrequenzen von $AuCl_3 \cdot NH(CH_3)_2$ (C_{2v}), $AuCl_3 \cdot NH_2(tert.-butyl)$ (C_{2v}), $[Au(NH(isobutyl)_2)_4]Cl_3$ (D_{4h}) und $NH_4(isobutyl)_2^+AuCl_4^-$ (D_{4h})

$AuCl_3 \cdot NH(CH_3)_2$				$AuCl_3 \cdot NH_2(tert.-butyl)$			
Frequenz [cm^{-1}]	Int.[a]		Rasse/Zuordnung[b]	Frequenz [cm^{-1}]	Int.[a]		Rasse/Zuordnung[b]
				3220	sst		$\nu_{as}NH$
3180	st		ν NH	3179	sst		ν_s NH
				3085	m-st		ν_s NH
2920	s-m		$\nu_{as}CH_3$	2980	m		$\nu_{as}CH_3$
2850	s		ν_s CH_3	2940	s		ν_s CH_3
				1568	m-st		$\delta_{as}NH_2$
				1542	m,sch		
1460	sst		δ_s CH_2	1470	s,br		$\delta_{as}CH_3$
1435	st		$\delta_{as}CH_3$	1405	s-m		δ_s CH_3
1421	m			1380	st		δ_s CH_3
1399	s-m		δ_s CH_3	1330	s		δ_s CH_3
1383	m						
				1293	s-m		δ_s NH_2
				1210	m-st		$C(CH_3)_3$ Skelett
1112	sst		(ν CN)?	1190	m		ν CN
1082	m			1040	s		γ NH_2
1018	m						
1002	m						
884	m		δ NH	871	s-m		ρ CH_3
				742	s-m		ρ NH_2 ?
				648	s		
546	m	A_1	ν Au-N	468	m	A_1	ν Au-N
532	s		?	423	m		
374	st	A_1	ν_s Au-Cl	371	sst	A_1	ν_s Au-Cl
362	st	B_1	ν_{as}Au-Cl	362	st	B_1	ν_{as}Au-Cl
				351	sst	A_1	ν_s Au-Cl
300	s		?				
285	s	B_1	δ AuNCl	205	m-st	B_1	δ Au-N
179	m	A_1	δ_s $AuCl_3$	198	sch	B_2	τ Au-N?
153	m	B_1	$\delta_{as}AuCl_3$	167	s	A_1	δ_s $AuCl_3$
142	m	B_2	ρ_r $AuCl_3$	150	m	B_1	$\delta_{as}AuCl_3$
114	m		Gitter	127	m	B2	ρ_r $AuCl_3$

Fortsetzung Tabelle 10 :

$[Au(NH(isobutyl)_2)_4]Cl_3$			$NH_2(isobutyl)_2^+AuCl_4^-$		
Frequenz $[cm^{-1}]$	Int.[a]	Rasse/Zuordnung[b]	Frequenz $[cm^{-1}]$	Int.[a]	Rasse/Zuordnung[b]
3190	sst	ν NH	3180	st	ν NH asymm.
			3115	m	ν NH symm.
2970	sst	$\nu_{as}CH_3$	2960	st	ν CH_3 asymm.
2940	sst	ν_s CH_3	2940	m,sch	ν CH_3 symm.
2880	st	$\nu_{as}CH_2$	2875	m	ν CH_2 asymm.
			1573	st	δ NH_2^+ asymm.
			1560	s-m,sch	
1470	st	δ_s CH_2	1465	st,sch	δ CH_2 symm.
1430	m	$\delta_{as}CH_3$	1460	st	δ CH_3 asymm.
1370	m	δ_s CH_3	1408	st-m	δ CH_3 symm.
			1390	m	
			1282	s-m	δ_s NH_2^+ symm.
			1272	s-m	
1200	s,br		1228	s	
1105	m	ν C-N	1175	s	
1050	m		1115	s	
1030	m-st	Ketten-	1100	s	ν C-N
1015	sch	verzw.	1005	m	Kettenverzw.
960	s		995	m	
730		δ N-H	775	s	
			750	s	ρ NH_2
342	st E_u	ν AuN	360	st E_u	ν Au-Cl
			140	m	δ Au-Cl

a) sst=sehr stark; st=stark; m=mittelstark; s=schwach; br=breit; sch=Schulter

b) ν=Valenzschwingung; δ=Deformationsschwingung; γ=Wagging-Schwingung; ρ=Rocking-Schwingung; ρ_T = out of plane Deformationsschwingung

3.5. Zusammenfassende Diskussion

Eine dem Knallgold vergleichbare Fällung wird nur bei der Reaktion des primären Monomethylamins mit Tetrachlorogoldsäure beobachtet. Für die Bildung der alkylierten Knallgoldniederschläge können dabei analoge Bildungsreaktionen wie für die Knallgoldfällung mit NH_3 angenommen werden. Zunächst tritt Substitution von Chlorliganden des $AuCl_4^-$-Ions durch Alkylamingruppen ein. Anschließend werden den koordinativ gebundenen Aminliganden, durch die Basenwirkung überschüssigen Amins, Protonen entrissen, und es kommt zur Polymerisation unter Ausbildung von (μ-NR_2)- bzw. (μ_3-NR-)-Brücken. Das sekundäre Dimethylamin ist nicht mehr zur Bildung dreifach verbrückender (μ_3-NR-)-Gruppen befähigt. Die Tatsache, daß es mit $HAuCl_4$ keinen dem Knallgold vergleichbaren Niederschlag bildet, spricht für die Existenz und die entscheidende Bedeutung von Imidobrücken im Knallgold. Im Falle des primären Mono-tertiärbutylamins sind es dagegen offensichtlich sterische Gründe, die eine Alkyl-Knallgoldfällung verhindern.

4. Versuche zur Darstellung von Knallgold-Modellsubstanzen

Wie den vorausgehenden Kapiteln entnommen werden kann, ist das Knallgold als eine partiell hydrolisierte Goldamido--imido-Verbindung zu formulieren. Charakteristisches Strukturmerkmal sind dabei über Amido- bzw. Imido-Brücken verknüpfte Metallatome. Aufgrund der vielfältigen Verknüpfungsmöglichkeiten der tetravalenten Gold(III)atome ist der Aufbau einer periodisch geordneten dreidimensionalen Vernetzung nicht zu erreichen, weshalb das Knallgold bei allen Darstellungsreaktionen immer nur als amorphes Produkt erhalten werden kann. Auch bei der Reaktionsführung in trockenem, flüssigem Ammoniak, zur Vermeidung von Hydrolysereaktionen, können nur amorphe Niederschläge isoliert werden.

Um die bisher noch nicht untersuchten Goldamido- bzw. Goldimido-Komplexe sowohl in ihrem Reaktionsverhalten als auch schwingungsspektroskopisch und röntgenographisch gut charakterisieren zu können, ist es von Interesse definierte und kristalline Gold(III)amido- bzw. -imido-Verbindungen darzustellen. Berücksichtigt man die Reaktionen der Knallgoldbildung, so sind zur Darstellung definierter und kristalliner Modellsubstanzen zwei wichtige Voraussetzungen für eine erfolgreiche Synthese abzuleiten:

1) Um eine unkontrollierte Vernetzung, die wiederum zu amorphen Produkten führen kann, zu vermeiden, sind mindestens zwei Koordinationsstellen am Goldatom zu blokkieren.

2) Zur Vermeidung eventueller Hydrolysereaktionen sind die Darstellungen unter trockener Schutzgasatmosphäre durchzuführen.

4.1. Umsetzungen ausgehend von den Verbindungen $AuCl_3 \cdot 2py$, $[\{(CH_3)_5\text{-dien}\}AuCl]^{2+}$, $[(triphos)AuCl]^{2+}$ und $[Au(CN)_2Br_2]^-$

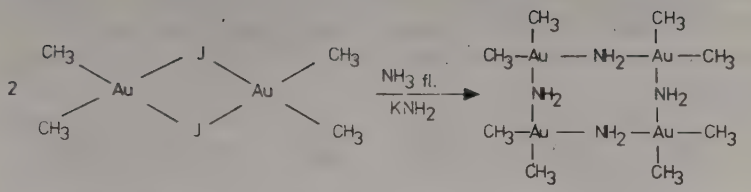
Auf der Suche nach eventuell geeigneten Ausgangssubstanzen stößt man auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Verbindung $AuCl_3 \cdot 2py \cdot H_2O$ (Kap. 5.1.9.), von der auch eine wasserfreie Modifikation beschrieben wird [48]. Die beiden Chlorliganden sind transständig zueinander angeordnet. Nimmt man zunächst an, daß die beiden Pyridinliganden bei der Umsetzung mit Ammoniak zwei Koordinationsstellen zu blockieren vermögen, erhält man möglicher Weise eine kettenartige Verknüpfung der Gold(III)zentren über NH_2-Brücken, in Analogie zum unschmelzbaren Präzipitat. Es war jedoch sehr zweifelhaft, ob Pyridinliganden einem substituierenden Angriff von NH_3- bzw. ($-NH_2^-$)-Gruppen widerstehen würden. Im Experiment war es dann auch nicht möglich eine kristalline Verbindung zu isolieren, sondern es wurde als Reaktionsprodukt immer Knallgold erhalten, wie sich durch Spektrenvergleich leicht feststellen ließ.

Chelatliganden setzen einer Substitution durch NH_3- bzw. ($-NH_2^-$)-Gruppen mit Sicherheit einen größeren Widerstand entgegen. In diesem Sinne wurde das N,N,N',N'',N''Pentamethyl-diethylentriamingold(III)chlorid, $[\{(CH_3)_5\text{-dien}\}AuCl]^{2+}$ [49], mit NH_3 zur Reaktion gebracht. Überraschender Weise kam es auch hier bei mehreren Versuchen zur Bildung von Knallgold, unter Verdrängung des dreizähnigen Chelatliganden. Es konnte weder die einfache Substitutionsverbindung, $[\{(CH_3)_5\text{-dien}\}AuNH_3]^{3+}$ noch das gewünschte Kondensationsprodukt $[\{(CH_3)_5\text{-dien}\}Au\text{-}NH_2\text{-}Au\{(CH_3)_5\text{-dien}\}]^{5+}$, isoliert werden. Auch die Verwendung des noch stärkeren komplexierenden und ebenfalls dreizähnigen "Triphos" erbrachte keinen Erfolg. Es fand wiederum nur die die Bildung von Knallgold unter Verdrängung des Chelatliganden statt.

Die wohl beständigsten Komplexe bildet das Gold(III)ion mit Cyanidionen. Durch Oxidation von Kalium-dicyanogold(I), $KAu(CN)_2$, mit Brom erhält man das Kalium-dicyanodibromogold(III), $KAu(CN)_2Br_2$ [50], mit zwei transständig angeordneten Bromliganden. Bei der Umsetzung mit Ammoniak entstand in diesem Fall zwar kein Knallgold, es ergaben sich bisher jedoch auch keine Hinweise auf die Bildung von $[Au(CN)_2(NH_3)_2]^+$ bzw. $^1_\infty[Au(CN)_2(NH_2)]$ als Kondensationsprodukt. Die Schwingungsspektren lassen einen komplizierten Reaktionsverlauf erkennen, der noch weiterer klärender Untersuchungen bedarf. Ein Angriff des NH_3 an der Cyanogruppe kann dabei nicht ausgeschlossen werden.

4.2. Umsetzungen ausgehend vom Dimethylgoldjodid

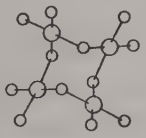
Goldalkylverbindungen sind in Bezug auf die Substitution der Alkylgruppen sehr beständige Verbindungen. Dimethylgoldhalogenide, die als dimere Einheiten mit Halogenbrücken vorliegen, reagieren mit Lewisbasen ausschließlich unter Addition oder Substitution der Halogenliganden. Sie sind somit gut geeignete Ausgangsverbindungen zur Darstellung kristalliner Knallgold-Modellsubstanzen. Löst man das dimere Dimethylgoldjodid in flüssigem Ammoniak, so erhält man monomere $[(CH_3)_2Au(NH_3)_2]$-Einheiten, wie ramanspektroskopische Untersuchungen nachweisen [51]. Versetzt man diese Lösung vorsichtig mit einer Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak, so fällt spontan ein weißer voluminöser mikrokristalliner Niederschlag aus, der sich nach dem Abziehen des Ammoniak aufgrund der Elementaranalyse, dem Molekulargewicht (aus einem Felddesorptionsmassenspektrum) und dem Schwingungsspektrum als tetrameres Dimethylgold(III)amid, $[(CH_3)_2Au(NH_2)]_4$ erweist. Damit wurde erstmals eine definierte, kristalline Goldamidoverbindung erhalten.



Das Dimethylgold(III)amid ist unter Lichteinwirkung leicht zersetzlich, besonders in gelöstem Zustand. An feuchter Luft ist es beständig. Die Zersetzungstemperatur beträgt 160°C. Es zeigt keine explosiven Eigenschaften.
Im Felddesorptionsmassenspektrum zeigt sich neben dem Molekülpeak bei m/e = 973 für die tetramere Einheit noch ein Massenpeak für eine trimere Einheit bei m/e = 730, die eventuell als geringe Verunreinigung neben der tetrameren Einheit vorliegt. Ein Peak für eine monomere oder dimere Einheit tritt nicht auf.

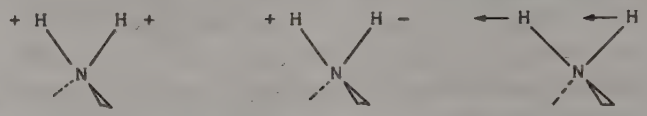
4.2.1. Schwingungsspektrum des Dimethylgold(III)amids

Das Dimethylgold(III)amid zeigt in seinem Schwingungsspektrum (Abb. 20) eine enge Analogie zum Infrarotspektrum des tetrameren Dimethylgold(III)hydroxids [52]. Dieses bildet, wie eine Röntgenstrukturanalyse [52] erbrachte, einen gewellten Achtring aus vier $(CH_3)_2AuOH$-Einheiten, mit angenäherter S_4-Symmetrie.



Aufgrund der aus Tabelle 11 ersichtlichen Analogie der Schwingungsspektren (die Au-C-Gerüstschwingungen und die internen CH_3-Schwingungen beider Substanzen besitzen angenähert die gleichen Frequenzen) kann für das Dimethylgold(III)amid ein analoger Aufbau angenommen werden, zumal diese Annahme auch durch das Massenspektrum und die Elementaranalysenergebnisse gestützt wird.

Für die NH_2-Gruppen werden, neben den NH-Valenzschwingungen, noch eine symmetrische Deformationsschwingung um 1500 cm^{-1}, sowie eine Wagging-, eine Twisting- und eine Rockingschwingung erwartet.



Wagging-Schwing. (γ) | Twisting-Schwing. (τ) | Rocking-Schwing. (ρ)

Vergleichswerte des $HgNH_2Cl$ [43]	1022 cm^{-1}	(979 cm^{-1})	668 cm^{-1}

Alle erwarteten NH-Schwingungen werden im Spektrum des Dimethylgold(III)amids beobachtet. Die Absorptionen der Deformationsschwingungen sind jedoch im Vergleich zum $[HgNH_2]Cl$ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, während die NH-Valenzschwingungen höhere Frequenzen aufweisen. Dieses ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß sich im neutralen Dimethylgold(III)amid im Gegensatz zum $[Hg(NH)_2]Cl$ und zum Knallgold keine "Wasserstoffbrücken" zum Gegenion ausbilden können. Eine Zusammenstellung der beobachteten Schwingungen findet sich in Tabelle 11.

Abbildung 20 : IR-Spektrum von $[(CH_3)_2AuNH_2]_4$ in KBr

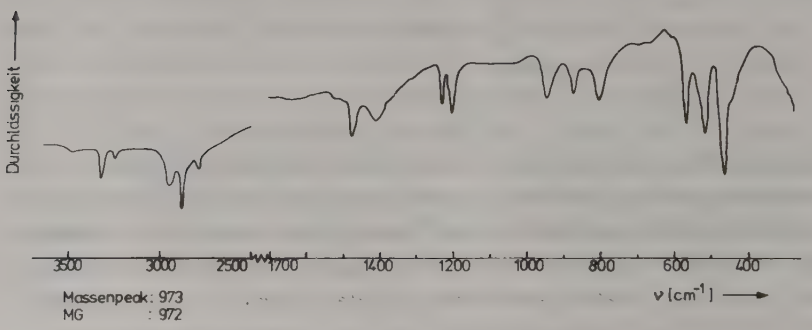


Tabelle 11 : Infrarotspektren von Dimethylgold(III)hydroxid und Dimethylgold(III)amid

$[(CH_3)_2AuNH_2]_4$ fest in KBr			$[(CH_3)_2AuOH]_4$ fest in Nujol [52]		$[(CH_3)_2AuOH]_4$ gelöst in $CHCl_3$ [52]		
Frequenz $[cm^{-1}]$	Int.[a]	Zuordnung[b]	Frequenz $[cm^{-1}]$	Int.[a]	Frequenz $[cm^{-1}]$	Int.[a]	Zuordnung[b]
			3400	st	3687	m	H_2O
					3602	st	ν OH
3325	m	ν NH asymm.					
3250	s	ν NH symm.					
		ν CH_3 asymm.					
2950	s-m	ν CH_3	2978	s	2986	st	ν CH_3 asymm.
			2910	st	2910	st	
2880	m-st	ν CH_3 simm.	2860	ss			ν CH_3 symm.
2795	s		2806	ss	2808	s	
					1598	s	H_2O in $CHCl_3$
1472	m	δ NH_2					
1410	m,br	δ CH_3 asymm.	1410	s,br	1418	s	δ CH_3 asymm.
			1263	s			
1225	m	δ CH_3 symm.	1233	s	1239	s	δ CH_3 symm.
1200	m-st		1206	m			
940	m	γ NH_2					
868	m	τ NH_2					
800	m	ρ CH_3	c)		c)		
562	m-st	ν Au-C	575	m	575	m	ν Au-C
		ρ NH_2			562	m	
510	m-st	ν Au-C					
460	st	ν Au-N	468	s	466	st	ν Au-O
445	sch	Ringschw.	317	m	410	m	Ringschw.

a) ss=sehr schwach; s=schwach; m=mittelstark; st=stark; br=breit; sch=Schulter

b) ν=Valenzschwingung; δ=Deformationsschwingung; γ=Wagging-Schwingung; τ=Twisting-Schwingung; ρ=Rocking-Schwingung

c) Absorptionen im Umschaltbereich bei 800 cm^{-1} sind nicht angegeben

4.3. Zusammenfassende Diskussion

Die durchgeführten Versuche zur Blockierung von Koordinationsstellen am Gold(III) unterstreichen die hohe Bildungstendenz von Knallgold im System Gold(III)-Ammoniak. Dreizähnige Chelatliganden werden von NH_3 unter Knallgoldbildung substituiert, und es ist dabei nicht möglich definierte kristalline Gold(III)-Stickstoff-Verbindungen zu isolieren. Auch die Verwendung des Cyanidions als starken Komplexliganden zur Blockierung zweier Koordinationsstellen am Gold(III) führt nicht zu den erhofften definierten Reaktionsprodukten $[Au(CN)_2(NH_3)_2]^+$ bzw. $^1_\infty[Au(CN)_2(\mu\text{-}NH_2)]$.

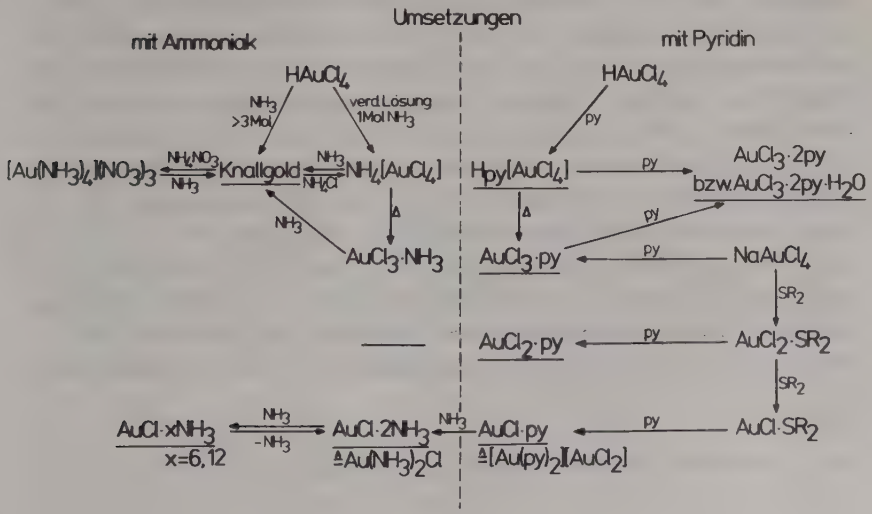
Lediglich Methylgruppen erwiesen sich in Bezug auf den Angriff und die Substitution durch Lewisbasen als beständige, festhaftende Liganden. Durch die Umsetzung von Dimethylgold(III)jodid mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak konnte erstmals eine definierte, kristalline Gold(III)amido-Verbindung, das Dimethylgold(III)amid, dargestellt werden. Es bildet in Analogie zum Dimethylgold(III)hydroxid [52] ringförmige tetramere Einheiten. Die Stickstoffatome betätigen wie in den vergleichbaren polymeren Hg-Verbindungen, $^1_\infty[HgNH_2]X$, vier σ-Bindungen zu zwei Metallatomen und zwei Wasserstoffatomen, und wie die Hg-N-Verbindungen ist auch das $[(CH_3)_2Au(NH_2)]_4$ in festem Zustand weitgehend hydrolysebeständig.

Das Dimethylgold(III)amid ist im Gegensatz zum Knallgold nicht explosiv. Eventuell spielen für die Explosivität des Knallgoldes die (μ_3-NH)-Brücken sowie die für den Ladungsausgleich notwendigen Gegenionen eine wesentliche Rolle. Auf den Einfluß der Gegenionen deutet auch die Tatsache hin, daß durch den einfachen Austausch von Cl^--Ionen durch OH^--Ionen der explosive Charakter des Knallgoldes stark zunimmt.

5. Röntgen- und schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Gold-pyridin- und Gold-ammin-Verbindungen

Die Gold-Halogen-Pyridin-Verbindungen sind, da keine Kondensationsmöglichkeit des Pyridinliganden gegeben ist, im Gegensatz zum Knallgold definierte, stabile und gut kristalline Substanzen, die im Falle der Gold(III)-Verbindungen durch einfache Substitutionsreaktionen ausgehend von Tetrachloroauration zugänglich sind [28]. Die Darstellung eines $[Au(py)_4]^{3+}$-Ions in Analogie zum Tetrammingold(III)-Ion ist dabei jedoch nicht möglich; es können maximal 2 Chlorliganden durch Pyridin substituiert werden. Die Reihe der Gold-Halogen-Pyridin-Verbindungen wird ergänzt durch das $AuCl_2 \cdot py$, mit formal zweiwertigem Gold, und das AuCl·py, welches durch die Behandlung mit flüssigem NH_3 in ein Goldchlorid-Ammoniakaddukt überführt werden kann. Das Schema der Abbildung 21 verdeutlicht in einer Gegenüberstellung der Ammin- und Pyridinaddukte die enge Analogie im Reaktionsverhalten.

Abbildung 21 : Reaktionsschema der Ammin- und Pyridin-Addukte. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind unterstrichen.

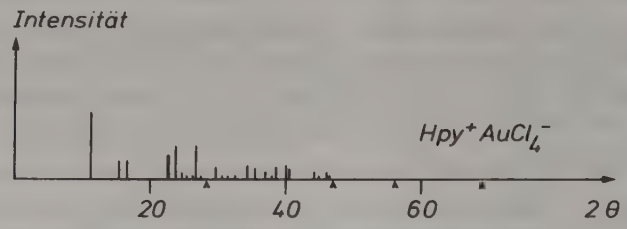


5.1. Gold(III)-chlorid-pyridin-Verbindungen

5.1.1. Darstellung und Eigenschaften von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$

Beim Versetzen einer ein- bis zweiprozentigen $HAuCl_4$-Lösung oder einer salzsauren $MAuCl_4$-Lösung (M = Alkaliion) mit Pyridin entsteht sofort ein hellgelber mikrokristalliner Niederschlag der Zusammensetzung $HAuCl_4 \cdot py$, der bei Anwendung eines Überschusses an Pyridin jedoch wieder in Lösung geht. Abbildung 22 zeigt dessen schematisches GUINIER-Röntgendiagramm.

Abbildung 22 : GUINIER-Pulverdiagramm von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ *)



Das $HAuCl_4 \cdot py$ ist auffallend stabil, es zersetzt sich erst oberhalb 195°C**). In Säuren und unpolaren Lösungsmitteln ist es unlöslich, dagegen löst es sich in polaren organischen Lösungsmitteln, z.B. CH_3OH. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleiben jedoch Produkte, die zusätzliche Beugungslinien im GUINIER-Diagramm aufweisen. Eine Züchtung von Einkristallen aus Lösung ist deshalb nicht möglich. Die Kristallisation durch die Reaktionsführung in Gelen erbrachte dagegen für eine Röntgenstrukturuntersuchung gut geeignete Kristalle, die sich aufgrund einer GANDOLFI-Aufnahme als reines $HAuCl_4 \cdot py$ erwiesen. Die Form und Güte der Kristalle ist dabei stark von den Reaktionsbedingungen im Gel abhängig, wie aus der im experimentellen Teil befindlichen Tabelle 31 zu entnehmen ist.

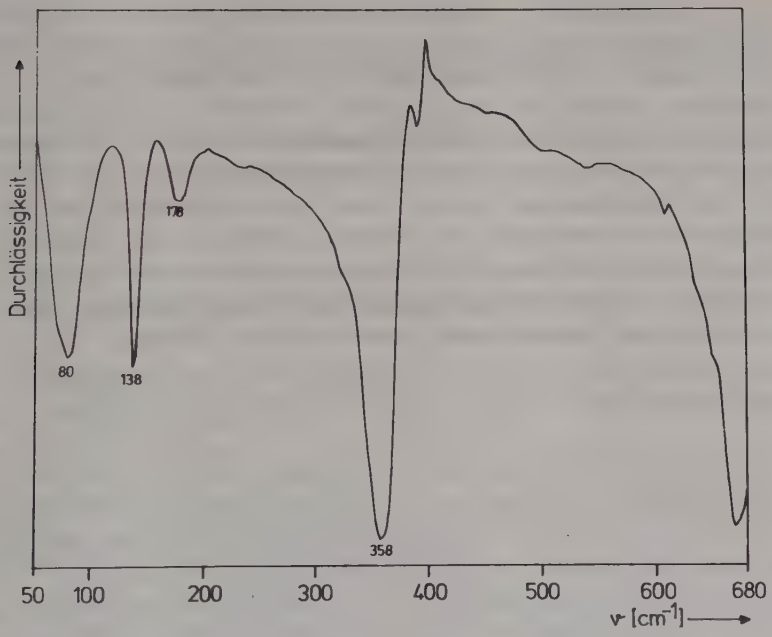
**) Siehe Kap. 5.1.6.

*) ∧ Markiert die Lage der Si-Eichlinien

5.1.2. FIR-Spektrum des $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$

Bereits das Löslichkeitsverhalten des $HAuCl_4 \cdot py$ läßt auf einen ionischen Charakter der Verbindung schließen. Die Formulierung des $HAuCl_4 \cdot py$ als Pyridiniumtetrachloroaurat wird durch das IR-Spektrum unterstützt, das in Abbildung 23 schematisch wiedergegeben ist.

Abbildung 23 : FIR-Spektrum des $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ im Bereich von 680 cm^{-1} bis 50 cm^{-1}



Eine breite Bande im IR bei 3210 cm^{-1} ist charakteristisch für die N-H-Valenzschwingung des Pyridiniumions. Außer einer Großen Anzahl von Banden, die auch im freien Pyridin auftreten, finden wir im langwelligen Bereich noch eine starke Absorption bei 350 cm^{-1}, die der Au-Cl-Valenzschwingung (E_u) des quadratisch planaren $AuCl_4^-$-Ion zuzuordnen ist [18]. Eine Gold-Pyridin-Valenzschwingung,die im Bereich um 280 cm^{-1} zu erwarten ist (Kap. 5.1.7.), tritt in Übereinstimmung mit der Formulierung als Pyridiniumsalz im Spektrum nicht auf. Eine Zuordnung der im FIR-Bereich beobachteten Banden findet sich in Tabelle 29.

5.1.3. Kristalldaten und Raumgruppe von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$

Aus den durch Gelkristallisation gewonnenen Einkristallen wurde eine klare Kristallnadel mit einem ungefähren Durchmesser von 0,06 mm ausgelesen und in einer dünnen Glaskapillare befestigt. Zur Bestimmung der Elementarzelle und der Raumgruppe wurden WEISSENBERG-Aquiinklinations- und BÜRGER-Präzessionsaufnahmen angefertigt. Sie zeigten monokline Symmetrie mit einer einzigen beobachteten integralen Auslöschung: h k l nur vorhanden für h + k = 2n. Dieses führte auf die möglichen Raumgruppen C2 (Nr.5), Cm (Nr.8) und C2/m (Nr.12).

Die zunächst aus den Einkristallaufnahmen grob ermittelten Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an Hand von 25 koinzidenzfreien Linien einer GUINIER-Aufnahme verfeinert. Die Kristalldaten von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Eine Tabelle der beobachteten und berechneten Beugungslinien mit den zugehörigen Millerschen Indizes befindet sich im experimentellen Teil (Tabelle 35).

Tabelle 12 : Kristalldaten von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$.
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle.

a = 1088,5 (3) pm	V = 492,7 $pm^3 \cdot 10^{+6}$
b = 1149,0 (3) pm	z = 2
c = 401,5 (2) pm	ρ_x = 2,82 g/cm^3
β = 101,1 (6) ^{o}	

Die Abschätzung des Volumenbedarfs einer Formeleinheit $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ mit Hilfe der Bilzschen Voluminkremente [53] führte zur Annahme von zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und der berechneten Dichte ρ_x. Das ungefähre Voluminkrement für Pyridin wurde dabei durch Vergleich mit der Substanz $AuCl_3 \cdot py$ [28] abgeschätzt.

5.1.4. Bestimmung der Struktur des $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit monochromatischer $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (Graphitmonochromator) auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS. Nach der üblichen LP-Korrektur, der im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3^o$ bis 38^o gemessenen Reflexintensitäten und der Mittelung über die symmetrieverknüpften Teile des reziproken Gitters, verblieben 979 symmetrieunabhängige Reflexe, deren Intensität größer als der Untergrund war. Die PATTERSON-Synthese, die nur wenige Maxima aufwies, erbrachte außerhalb des Nullpunkts keine Peaks, die aufgrund einer Elektronenbilanz, als interatomare Gold-Gold-Vektoren interpretiert werden konnten. In Übereinstimmung mit der Annahme von zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle mußte das Goldatom eine spezielle Punktlage besetzen. Legte man es konsequenter Weise in den Ursprung,

so konnten die höchsten PATTERSON-Maxima als Gold-Chlor, Gold-Stickstoff und Gold-Kohlenstoff Vektoren interpretiert werden und ergaben somit direkt ein plausibles Strukturmodell, in dem das quadratisch planare $AuCl_4^-$-Ion, durch Besetzung der speziellen Lage 2a durch das Goldatom und der allgemeinen Lage 8j durch die Chloratome, die Symmetrie der zentrosymmetrischen Raumgruppe C2/m erfüllt. Tabelle 13 gibt eine Aufstellung der beobachteten Gold-Element-Vektoren, sowie der für das Chlor beobachteten Harkersymmetrien in der Raumgruppe C2/m.

Tabelle 13 : Beobachtete Gold-Elementvektoren und Harkersymmetrien beim $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$

		Harkerebene	Harkergerade	Gold-Element Vektor	Verfeinerte Atomposi-tionen
8j		2x,0,2z	0,2y,0		
4i		2x,0,2z			
				0.0	0.0
Au	2a			0.0	0.0
				0.0	0.0
		0.298	0.0	0.144	0.1431
Cl	8j	0.0	0.285	0.140	0.1396
		-0.080	0.0	-0.056	-0.0531
				0.111	0.1142
N,C(2)	4i			0.5	0.5
				0.404	0.3994
				0.052	0.0564
C(1)	8j			0.398	0.3956
				0.459	0.4522

Damit auch das Pyridiniumion die Zentrosymmetrie der Raumgruppe C2/m erfüllt, ist die spezielle Lage 4i in statistischer Verteilung zu je 50 % mit N und C(2) zu besetzen. Ist dagegen die ebenfalls mögliche Raumgruppe Cm realisiert,

führt die Besetzung der speziellen Punktlage 2a durch C und N zu einer geordneten Struktur. Eine Verfeinerung des Strukturmodells in der Raumgruppe C2/m erbrachte mit anisotropen Temperaturfaktoren für das Gold und das Chlor einen R-Wert *) von 8,29 %. Eine Verfeinerung mit den gleichen Daten in der Raumgruppe Cm führte zu einem etwas höheren R-Wert von 8,38 %, mit jedoch einer signifikanten Verschlechterung der Standardabweichungen um bis zu 100 % und starken Korrelationen der Orts- und Temperaturparameter von N und C auf der speziellen Lage 2a. Somit erwies sich die zentrosymmetrische Raumgruppe C2/m als richtig.

Die Einführung einer Gewichtsfunktion $w = 0{,}0443/(\sigma^2(F)+0{,}001F^2)$ erbrachte einen endgültigen R-Wert von 8,25 % (R_w= 4,65 %). Auf eine anisotrope Verfeinerung der Pyridinringatome wurde verzichtet, da bereits die isotropen Temperaturfaktoren von N und C(2) aufgrund der statistischen Verteilung eine starke Korrelation und große Standardabweichungen aufwiesen.

In den Tabellen 14 a und b sind die Ortskoordinaten und die Temperaturparameter zusammengestellt. Eine Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten Strukturfaktoren (F_c) findet man im experimentellen Teil in Tabelle 39.

---

*) Der R-Wert ist definiert als $R = \frac{\Sigma\|F_o|-|F_c\|}{\Sigma|F_o|} \cdot 100$, der R_w-Wert als $R_w = \frac{\Sigma(\|F_o|-|F_c\|\cdot\sqrt{w})}{\Sigma(|F_o|\cdot\sqrt{w})}\cdot 100$, w = Gewichtsfunktion.

Tabelle 14a : Ortskoordinaten der Atome im AuCl·py.
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle.

Atom	Lage	x	y	z	U [$pm^2 \cdot 10^{+4}$]
Au	2a	0.0	0.0	0.0	
Cl	8j	0.1431(2)	0.1396(2)	-0.0531(6)	
N	4i	0.1142(11)	0.5000	0.3994(33)	0.090(23)
C(1)	8j	0.0564(9)	0.3956(8)	0.4522(26)	0.071(2)
C(2)	4i	0.1142(11)	0.5000	0.3994(33)	0.049(15)

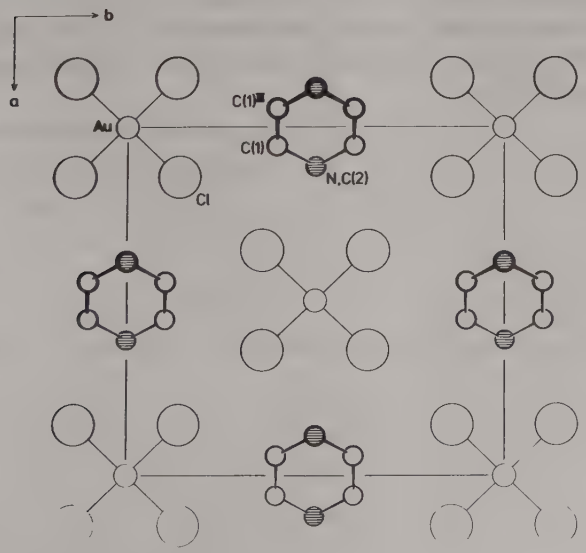
Tabelle 14b : Anisotrope Temperaturparameter der Chlor- und Goldatome von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ in pm^2.
Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz
$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au	323(3)	296(3)	402(4)	0	82(2)	0
Cl	501(11)	432(10)	894(17)	48(10)	224(11)	-73(8)

5.1.5. Diskussion der Struktur des $HAuCl_4 \cdot py$

Die Struktur des Pyridiniumtetrachloroaurat(III) ist ionisch aus quadratisch planaren $AuCl_4^-$-Anionen und Pyridiniumkationen, Hpy^+, aufgebaut, die in alternierenden Schichten parallel zu (001) angeordnet sind (Abb. 24). Beide Ionensorten besetzen spezielle Punktlagen mit der Lagesymmetrie 2/m. Das $AuCl_4^-$-Ion ist aufgrund seiner Lagesymmetrie exakt eben mit gleichen Au-Cl-Abständen. Des weiteren ist die ideale Symmetrie D_{4h} sehr gut erfüllt, da der Bindungswinkel Cl-Au-Cl(III) mit $90{,}9(2)^\circ$ sehr nahe bei 90° liegt. Der Bindungsabstand Au-Cl beträgt 227,0 pm (Tab. 15) und ist somit innerhalb der Fehlergrenze identisch mit den in anderen Tetrachloroauraten gefundenen Abständen [54,55]. Für eine kovalente Bindung errechnet sich nach PAULING [56] die Summe der Kovalenzradien zu 233 pm. Dieser Wert liegt etwas höher als der experimentell gefundene. Er muß offensichtlich noch mit einer Korrektur für die Elektronegativitätsdifferenz versehen werden.

Abbildung 24 : Darstellung der Kristallstruktur von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ in Projektion parallel c



Während die $AuCl_4^-$-Ionen nur einen geringen Winkel von ~ 7^o mit der Ebene (001) bilden, ist das Pyridiniumion stärker zu dieser Ebene geneigt. Der Winkel beträgt $16,5^o$. Wie die Berechnung einer besten Ebene zeigt (Tab. 16), ist der Pyridiniumring eben gebaut. Der Stickstoff und das Kohlenstoffatom C(2) liegen auf der Spiegelebene und teilen sich statistisch die Punktlagen x,0,z und -x,0,-z.

Sowohl in den Tetrachloroauraten als auch in der Additionsverbindung, $AuCl_3 \cdot py$ [28], zeigt das Gold(III) stats die Tendenz seine quadratisch planare Konfiguration durch zwei deutlich weiter entfernte Chloratome benachbarter Baugruppen zu einem stark verzerrten Oktaeder zu ergänzen. Die gefundenen Abstände variieren dabei zwischen 339,4 pm ($AgAuCl_4$) und 364,8 pm im $AuCl_3 \cdot py$. Im $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ dagegen liegen die Chloratome benachbarter $AuCl_4^-$-Einheiten mit 564,2 pm bereits so weit entfernt, daß hier die oktaedrische Umgebung bis zur rein quadratisch planaren Koordination verzerrt ist.

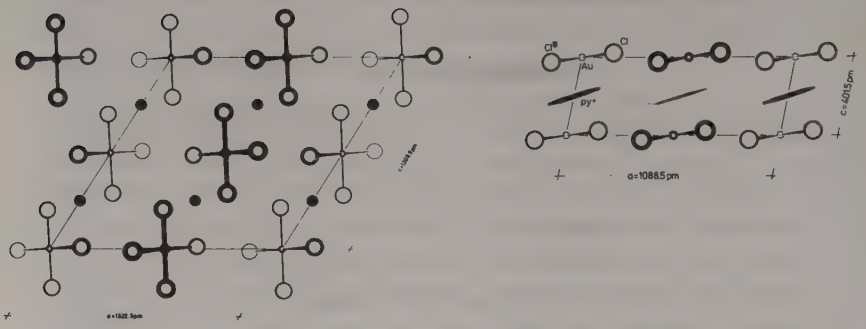
Der strukturelle Zusammenhang zwischen dem Pyridiniumtetrachloroaurat und dem Silber- oder Rubidiumtetrachloroaurat [54] wird ersichtlich, wenn wir das $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ in seiner standardgemäßen Aufstellung, C12/m1 dem $AgAuCl_4$ in der nicht standardgemäßen Aufstellung I12/m1 gegenüberstellen. Die Abbildung 25 a und b zeigt die beiden Strukturen in einer Projektion entlang [010].

Tabelle 15 : Wichtige Abstände und Winkel im $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten von Tabelle 14a zugrunde. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Zahlenwerte.

Atombezeichnungen	
I	$\bar{x},\bar{y},\bar{z}$
II	$x,\bar{y},z$
III	$\bar{x},y,\bar{z}$
IV	$\bar{x}+0.5,\bar{y}+0.5,\bar{z}$

Abstände in pm		Winkel in Grad	
Bindungsabstände:			
Au - Cl	227,0(2)	Cl - Au - Cl	90,9(2)
C(1) - N,C(2)	138,6(11)	$C(1)-N,C(2)-C(1)^{II}$	119,3(14)
$C(1) - C(1)^{III}$	135,3(18)	$C(1)^{III}-C(1)-N,C(2)$	120,3(15)
	137,0		119,8
Nichtbindende Abstände:			
$Cl - Cl^{II}$	320,0(4)		
$Cl - Cl^{III}$	321,9(4)		
$Cl - Cl^{IV}$	340,7(4)		
$Cl^{IV} - N$	358,5(11)		

Abbildung 25a und 25b : Darstellung der Kristallstruktur von a) $AgAuCl_4$ (I2/c) und b) $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ (C2/m) in Projektion parallel zu [010]



Die Raumgruppe I12/c1 ist eine maximale Untergruppe der Raumgruppe C12/m1. Die Verdoppelung der c-Achse führt zu einem klassengleichen Symmetrieabbau mit Index 2 [57]. Vereinigt man die Ladung des Pyridiniumions im Schwerpunkt 0,0.5,0.5 so stimmen, nach entsprechender Transformation, die Ortskoordinaten von Ag^+ und Hpy^+ sowie die der Goldatome in beiden Verbindungen sehr gut überein (Tab. 17). Demgemäß ist die Anordnung der Ladungsschwerpunkte in beiden Strukturen analog. Der Unterschied liegt in der Orientierung der $AuCl_4^-$-Ionen, die im $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$, bezogen auf das $AgAuCl_4$, um ungefähr 115° um die $\vec{a}$-Achse verdreht sind. Daraus resultiert eine Überführung der verzerrt oktaedrischen Umgebung der Goldatome in eine quadratisch planare Koordination.

Tabelle 16 : Berechnete beste Ebene des Pyridiniumringes im $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$

Die Gleichung der besten Ebene in der HESSE'schen Normalform bezieht sich auf ein Orthogonalsystem, dessen auf pm normierte Achsen $\underline{e}_i$ folgende Orientierung aufweisen: $\underline{e}_1 \| \underline{a}$, $\underline{e}_2 \| \underline{b}$, $\underline{e}_3 \| \underline{c}^*$.

Atom	Abstand von der Ebene in pm
N,C(2)	0,4
C(1)	0,5
$C(1)^{I}$	0,5
$C(1)^{II}$	0,5
$C(1)^{III}$	0,5
$N^{III},C(2)^{III}$	0,4

Gleichung der Ebene:

$-0,28434x - 0,00000y + 0,95872z + 177,87 = 0$

Winkel zwischen Pyridiniumring und (001)-Ebene = $16,5^{\circ}$

Tabelle 17 : Vergleich der Strukturen von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ und $AgAuCl_4$

Verbindung		$[Hpy]^+[AuCl_4]^-$	$AgAuCl_4$ [54]
Raumgruppe		C 1 2/m 1 (Nr. 12)	I 1 2/c 1(Nr. 15)
Transf. zur Anpassung an das Achsensyst. des $AgAuCl_4$		$\underline{a}$ $\underline{b}$ $2\underline{c}$	
Elementarzelle (ggf. nach Transformation)		a = 1088,5 pm b = 1149,0 pm c = 803,0 pm β = 101,1 °	a = 1322,3 pm b = 410,1 pm c = 1308,9 pm β = 122,72°
Au	x	0	0
	y	0	0
	z	0	0
Ag bzw. Hpy^+	x	0	0
	y	0,5	0,4915
	z	0,25	0,25
Cl(1) bzw. Cl	x	0,144	0,1383
	y	0,140	0,3126
	z	-0,026	-0,0084
Cl(2) bzw. Cl^I	x	0,144	0,1179
	y	-0,140	0,0272
	z	0,026	0,2067

5.1.6. Thermischer Abbau des Pyridiniumtetrachloroaurats

Alkalihalogenoaurate(III), $MAuCl_4$, (M = Rb, Cs und X = Cl, Br) sowie die Ammoniumsalze NH_4AuBr_4 und $(NH_4)Au_2I_6$, erleiden beim Erhitzen einen reduktiven Abbau zu gemischtvalenten Halogenoauraten(I, III). Dabei können drei verschiedene Typen gemischtvalenter Phasen auftreten [6,58,59]:

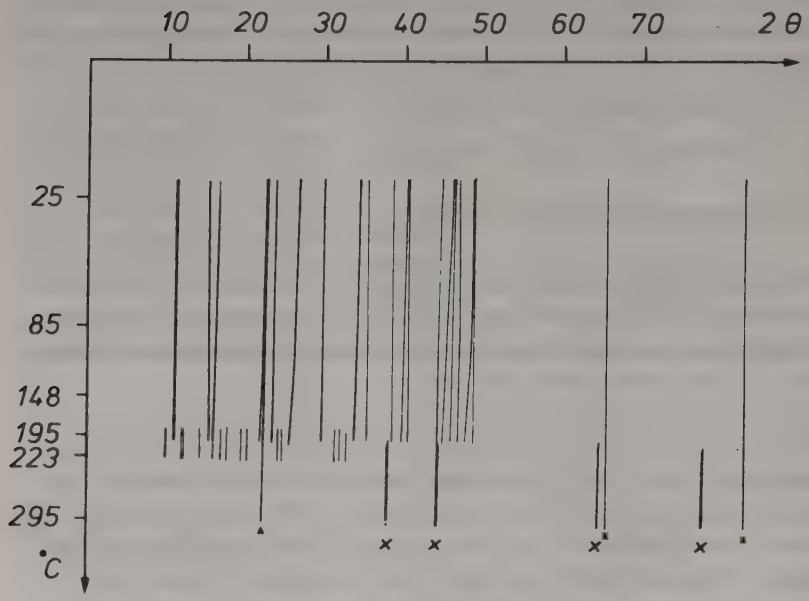
a) tetragonale Salze	$M_2Au_2X_6$	(M=Cs	X=Cl,Br,I)
b) monokline Phasen	$M_2Au_2X_6$	M=Rb $M=NH_4$	X=Cl,Br,I X=I
c) monokline Phasen	$M_3Au_3X_8$	M=Rb $M=NH_4$,K	X=Cl,Br,I X=Br,I

Der monokline Strukturtyp, $M_2Au_2X_6$, kann dabei durch Symmetrieabbau aus dem der tetragonalen Cs-Verbindung, $Cs_2Au_2X_6$, abgeleitet werden. Maßgebend für den realisierten Strukturtyp ist die Größe des Kations.

Im Hinblick auf diese Ergebnisse führt die thermische Zersetzung von NH_4AuCl_4 zu einem überraschenden Ergebnis. Es tritt dabei nicht, wie in Analogie zum NH_4AuBr_4 erwartet wird, eine Reduktion zu $(NH_4)_3Au_3Cl_8$ ein, sondern vielmehr spaltet das NH_4AuCl_4 bei 140°C ab und geht in $AuCl_3 \cdot NH_3$ über [6]. Der Chlorligand besitzt nur noch schwach reduzierende Eigenschaften, und in Anwesenheit einer protonierten Lewisbase als Gegenion kommt es offensichtlich bevorzugt zu einem Ligandenaustausch unter Abspaltung von HCl.

Das $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ besitzt wie das NH_4AuCl_4 eine protonierte Lewisbase als Gegenion. Wir erwarten deshalb eine Zersetzung zu $AuCl_3 \cdot py$. Abbildung 26 gibt die Heizguinieraufnahme einer $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$-Probe wieder.
Das Pyridiniumtetrachloroaurat zersetzt sich in zwei Schritten. Die Umwandlungspunkte werden bei 195°C und 223°C beobachtet. Damit liegt die Umwandlungstemperatur um 50°C höher als beim NH_4AuCl_4. Das Linienmuster der Zwischenphase ist identisch mit dem Beugungsdiagramm des $AuCl_3 \cdot py$. Oberhalb 223°C sind nur noch die Beugungslinien von Gold zu erkennen.

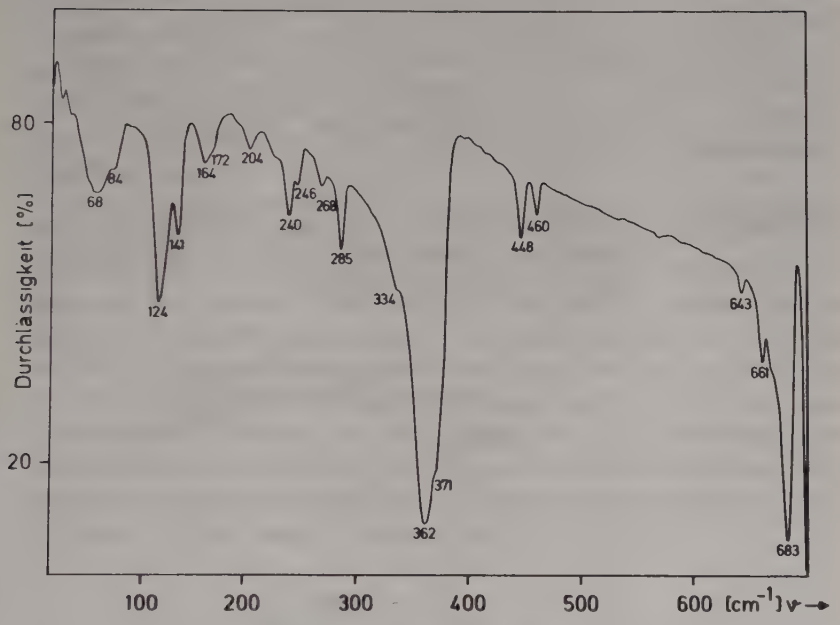
Abbildung 26 : Hochtemperatur-GUINIER-LENNE-Pulverdiagramm von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$.
Die Goldlinien sind mit * markiert, die Pt-Eichlinien mit ▲ .



5.1.7. Schwingungsspektrum des $AuCl_3 \cdot py$

Für die Beurteilung des Schwingungsspektrums ist besonders der langwellige Teil von Interesse, der für die direkte Umgebung der Goldatome aufschlußreich ist. Die inneren Schwingungen des Pyridinliganden werden dagegen, mit Ausnahme der Ringdeformationsschwingungen bei 670 cm^{-1} und 460 cm^{-1}, durch die Koordination an das Metallatom nur wenig beeinflußt, und sind daher von geringer Aussagekraft. In Abbildung 27 ist das FIR-Spektrum des $AuCl_3 \cdot py$ wiedergegeben.

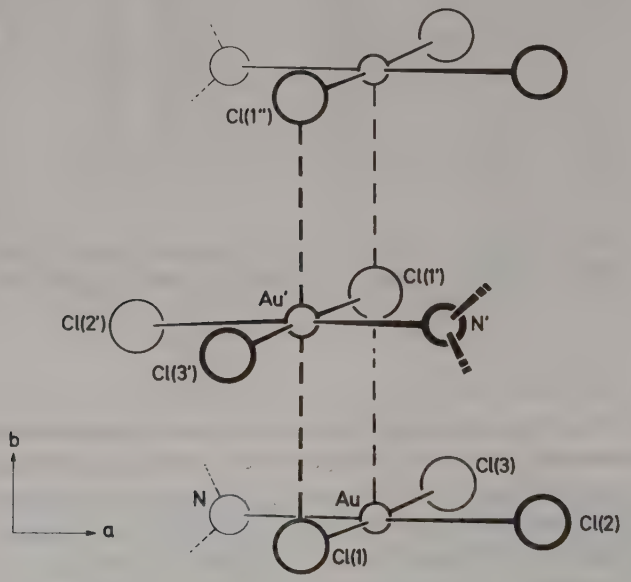
Abbildung 27 : FIR-Spektrum von $AuCl_3 \cdot py$



Wie die Strukturbestimmung [28] zeigt, ist das bestimmende Strukturmerkmal des $AuCl_3 \cdot py$ parallel zu (001) verlaufende Ketten stark gestreckter Oktaeder, die durch eine alternierende Stapelung der planaren $AuCl_3 \cdot py$ Moleküle entlang der b-Achse realisiert werden (Abb. 28). Das gleiche Strukturprinzip findet sich in einigen Metall-dichlor-dipyridinverbindungen z.B. $CuCl_2(py)_2$. Im $AuCl_3 \cdot py$ sind die Abstände zu den Spitzenatomen der verzerrten Oktaeder so stark aufgeweitet (364 pm), daß für den Komplex in guter Näherung die lokale Symmetrie C_{2v} angenommen werden kann. Sie erfordert drei Au-Cl-Valenzschwingungen ($2A_1+B_1$) sowie eine Au-py-Valenzschwingung (A_1), alle IR- und ramanaktiv. Im Bereich der

Au-Cl-Valenzschwingungen finden wir im Spektrum eine starke Absorption bei 362 cm^{-1} mit zwei deutlichen Schultern bei 334 cm^{-1} und 371 cm^{-1}. Diese Banden sind eindeutig den Au-Cl-Valenzschwingungen zuzuordnen. Sie stimmen in ihrer Frequenzlage sehr gut mit den Literaturwerten [6,60,61] für $AuCl_4^-$- und $AuCl_3 \cdot L$-Baugruppen überein. Die Verschiebung der Au-Cl-Valenzschwingung ν_s (A_1) zu höheren Wellenzahlen steht im Einklang mit der leichten Verkürzung der zum Pyridinring transständigen Au-Cl-Bindung [28].

Abbildung 28 : Alternierende Stapelung der planaren $AuCl_3 \cdot py$ Einheiten entlang der b-Achse in der Kristallstruktur des $AuCl_3 \cdot py$ [28]



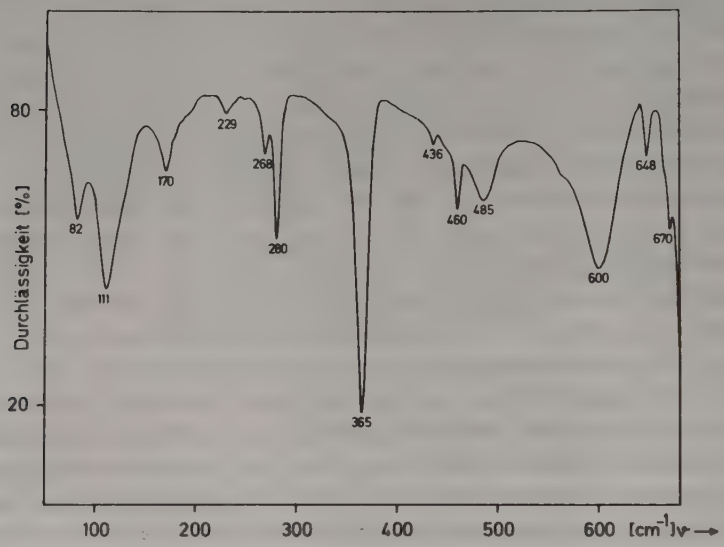
Die Au-py-Valenzschwingung erwarten wir in Analogie zu Platindichlorodipyridinkomplexen [18] im Frequenzbereich von 260 cm^{-1} bis 300 cm^{-1}. Im FIR-Spektrum beobachten wir bei 285 cm^{-1} eine mittelstarke Absorptionsbande, die somit der Au-py-Valenzschwingung (A_1) zugeordnet werden kann. Eine Zuordnung der

geforderten drei Au-Cl-Deformationsschwingungen (zwei in-plane (A_1,B_1) und eine out-of-plane-Schwingung (B_2)), sowie der zwei Au-py-Deformationsschwingungen ((B_1) in-plane und (B_2) out-of-plane) ist mit geringerer Eindeutigkeit zu treffen, im Hinblick auf die wenigen zur Verfügung stehenden Vergleichsspektren. Im IR-Spektrum des festen $CsAuCl_4$ liegen entsprechende Au-Cl-Deformationsschwingungen bei 179/168 cm^{-1} (E_u) und 143 cm^{-1} (A_{2u}) [61]. Fast identische, wenn auch relativ schwache Absorptionsbanden,finden wir im FIR-Spektrum des $AuCl_3 \cdot py$ bei 172 cm^{-1} (Schulter), 164 cm^{-1} und 141 cm^{-1}, die demzufolge den Schwingungen δ_s $AuCl_3$ (A_1), δ_{as} $AuCl_3$ (B_1) und $AuCl_3$ (B_2) zugeordnet werden können. Charakterisieren wir die starke Absorption bei 124 cm^{-1} als Gitterschwingung, so bleiben für die Au-py-Deformationsschwingungen die Banden bei 84 cm^{-1} (B_1) und 68 cm^{-1} (B_2). Bei dieser Zuordnung können die nicht charakterisierten Banden bei 246 cm^{-1}, 240 cm^{-1} und 204 cm^{-1} als Kombinationsschwingungen zwischen Au-Cl- und Au-py-Deformationsschwingungen interpretiert werden. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Absorptionsbanden im Vergleich mit weiteren Verbindungen findet man in Tabelle 29.

5.1.8. Schwingungsspektrum des $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$

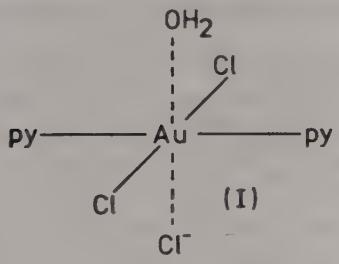
Versucht man das $AuCl_3 \cdot py$ in Pyridin als Lösungsmittel umzukristallisieren, so erhält man Produkte, die einen weiteren Pyridinliganden enthalten und demgemäß als $AuCl_3 \cdot 2py$ bzw. $AuCl_3 \cdot 2py \cdot H_2O$ zu formulieren sind, je nachdem ob unter Wasserausschluß gearbeitet wurde oder nicht. Im Hinblick auf das Knallgold, das Chlor, Stickstoff und Sauerstoff als Liganden enthält, interessiert besonders das Schwingungsspektrum des $AuCl_3 \cdot 2py \cdot H_2O$, das in Abbildung 29 schematisch wiedergegeben ist.

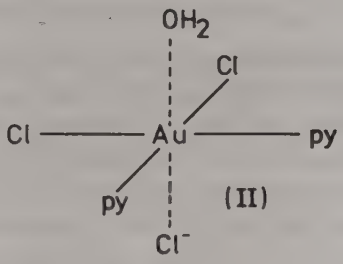
Abbildung 29 : FIR-Spektrum des $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$



Besonders auffallend im Vergleich mit dem FIR-Spektrum des $AuCl_3 \cdot py$ sind zwei breite Absorptionsbanden mit ihren Maxima bei 600 cm^{-1} und 485 cm^{-1}, die zweifelsohne von dem in der Verbindung enthaltenen Wassermolekül herrühren. Ob dieses nun eine kovalente Bindung zum Goldatom ausbildet, entsprechend der Formulierung $[Aupy_2H_2OCl]Cl_2$ oder als Kristallwasser nur durch lockere elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Zentralatom, den Ligandenatomen und dem Chloridion im Kristallverband gebunden ist, kann aufgrund des Schwingungsspektrums nicht eindeutig entschieden werden. Im Falle einer kovalenten Bindung zum Gold(III) erwartet man im Bereich von 650 cm^{-1} bis $\sim$ 450 cm^{-1} zwei Valenzschwingungsbanden: eine für die Metall-Sauerstoff-Valenzschwingung und eine für die Wagging-Schwingung des koordinativ gebundenen Wassers [18]. Ist das Wassermolekül dagegen nicht kovalent an das Zentralatom gebunden, sondern wird es durch elektrostatische Wechselwirkungen, insbesondere durch Wasserstoffbrücken im

Kristall gehalten, so können infolge der gehinderten Rotation des Wassermoleküls im Schwingungsspektrum im Bereich von $\sim$ 600 cm^{-1} bis $\sim$ 300 cm^{-1} sogenannte Oszillationsschwingungen beobachtet werden [18,37]. Aufgrund der relativ schwachen Intensitäten der beiden beobachteten Absorptionen, sowie des Fehlens einer Absorptionsbande bei $\sim$ 800 cm^{-1}, die der Rokking-Schwingung des kovalent gebundenen Wassers zugeordnet werden könnte, wurde der Formulierung $[Aupy_2Cl_2]Cl.H_2O$ mit H_2O als Kristallwasser der Vorzug gegeben. Eine Bestätigung dieser Auffassung erbrachte eine anschließende Kristallstrukturbestimmung. Zusammen mit der Erfahrung, daß Au(III)-Verbindungen im Kristallverband im allgemeinen stark verzerrte oktaedrische Koordinationspolyeder bilden, führt dies zu zwei wahrscheinlichen Strukturvorschlägen für das $AuCl_3 \cdot 2py \cdot H_2O$:





Wie im $AuCl_3 \cdot py$ kann zur Interpretation des Spektrums in guter Näherung eine quadratisch planare Konfiguration des Komplexions zugrunde gelegt werden. Während die trans-Anordnung (1) zur lokalen Symmetrie D_{2h} führt, für welche im IR-Spektrum eine $AuCl_2$- und eine $Aupy_2$-Valenzschwingung (B_{3u} und B_{1u}) erwartet werden, fordert die cis-Konfiguration mit der lokalen Symmetrie C_{2v} je zwei $AuCl_2$- und $Au(py)_2$-Valenzschwingungen (A_1,B_1 und A_1,B_2). Das FIR-Spektrum spricht für die trans-Struktur. Im Bereich der AuCl-Valenzschwingung beobachteten wir nur eine starke Absorption bei 365 cm^{-1}, die keinerlei Aufspaltung erkennen läßt. Als Au-py-Valenzschwingung ist in Übereinstimmung mit dem Spektrum des $AuCl_3 \cdot py$ die Bande bei 280 cm^{-1} zu charakterisieren. Zusätzlich zu den Valenschwingungen erwarten wir im langwelligen Bereich noch zwei $AuCl_2$-

und zwei $Au(py)_2$-Deformationsschwingungen der Klassen B_{1u}, B_{2u} und B_{3u},B_{2u} von denen jedoch jeweils nur eine Schwingung beobachtet wird (170 cm^{-1} und 82 cm^{-1}). Nur im Falle der $AuCl_2$-Deformationsbewegung deutet sich die zweite Schwingung als leichte Schulter bei ~ 180 cm^{-1} an. Folgt man dieser Zuordnung, die in Anlehnung an das Spektrum des $AuCl_3 \cdot py$ getroffen wurde, so verbleiben eine starke Bande bei 111 cm^{-1}, sowie eine schwache bei 229 cm^{-1}, die als Gitterschwingung und deren Oberton interpretiert werden können. Eine vergleichende Aufstellung der Frequenzen findet sich in Tabelle 29.

5.1.9. Strukturbestimmung des $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$

Zur Bestätigung des Strukturmodells (1) sowie zur Korrelation der Schwingungsfrequenzen mit Strukturdaten wurde eine röntgenographische Strukturbestimmung durchgeführt. Besonders gut ausgebildete Einkristalle von $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ erhielt man durch Gelkristallisation ausgehend von $AuCl_2 \cdot py$ (Kap. 2.2.1.). Ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen 0,08mm x 0,06 mm x 0,04 mm diente zur Anfertigung von BÜRGER-Präzessionsaufnahmen und WEISSENBERG-Äquiinklinationsaufnahmen. Diese zeigten orthorhombische Symmetrie der Lauegruppe mmm. Die beobachteten Auslöschungen

hkl	nur	vorhanden	für	h+k = 2n
0kl	"	"	"	k = 4n(2n)
h0l	"	"	"	l = 2n , k = 4n(2n)
hk0	"	"	"	h = 4n(2n), k = 4n(2n)
h00	"	"	"	h = 4n(2n)
0k0	"	"	"	k = 4n(2n)
00l	"	"	"	l = 2n

führten zunächst auf die Raumgruppe Cmca (Nr. 64). Die Gitterkonstanten bestimmten sich aus den Filmen grob zu

a = 1482 pm b = 2915 pm c = 1260 pm (Zelle 2).

Bei der Vermessung im Vierkreisdiffraktometer ergab der Kristall jedoch nur Reflexe ungenügender Intensität, so daß ein zweiter größerer Einkristall (0,1 mm x 0,08 mm x 0,05 mm) verwendet werden mußte. Die automatische Bestimmung der Elementarzelle und deren Verfeinerung anhand von 25 genau zentrierten Reflexen führte auf eine primitive monokline Zelle (Zelle 1) mit den folgenden Gitterparametern:

a = 1319,5(4) pm b = 1260,0(7) pm c = 823,1(3) pm

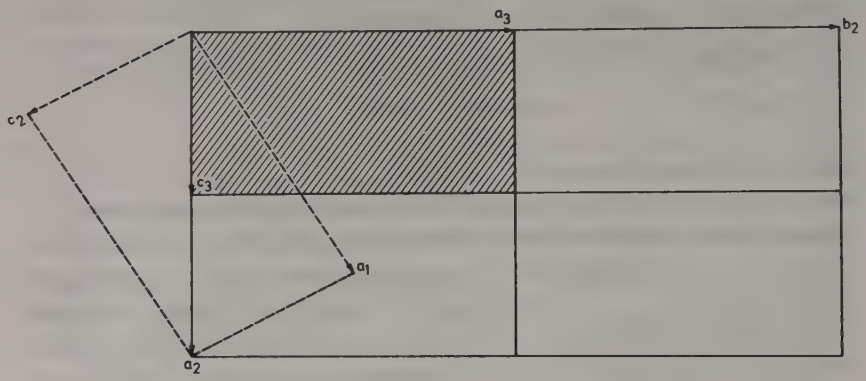
β = 95,83(3) ° V = 1360,7 pm.10^{+6}

Durch die Transformation $\underline{a}' = \underline{a} + \underline{c}$, $\underline{b}' = \underline{a} - 3\underline{c}$, $\underline{c}' = \underline{b}$ konnte die vom Diffraktometer gefundene Zelle in eine den Filmaufnahmen entsprechende Aufstellung überführt werden (Zelle 2). Die transformierten Gitterkonstanten sind a = 1482,5 pm b = 2915,4 pm c = 1260,0 pm γ = 90,93°. Dabei ist die geringfügige Abweichung des Winkels γ von 90° zu beachten. Eine weitere Aufstellung ist der Literatur zu entnehmen [48]. L.R. OCONE bestimmte 1956 die Raumgruppe des $AuCl_3 \cdot 2py \cdot H_2O$ als $B2_1/m$ mit einer basiszentrierten Elementarzelle (Zelle 3): a = 1466 pm b = 1264 pm c = 747 pm β = 91° . Diese unkonventionelle Gitteraufstellung läßt sich durch die Transformation $\underline{a}' = 1/2\ \underline{a} + 3/2\ \underline{c}$, $\underline{b}' = \underline{b}$, $\underline{c}' = -1/2\ \underline{a} + 1/2\ \underline{c}$ in die konventionelle Zelle 1 überführen. Der Zusammenhang der einzelnen Gitteraufstellungen wird im Schaubild verdeutlicht (Abb. 30).

Die Abweichung des Winkels γ (in der Zellaufstellung 2) von einem rechten Winkel, wie es in Bezug auf die aus den Filmaufnahmen bestimmte orthorhombische Symmetrie erwartet wurde, läßt vermuten, daß die tatsächliche Symmetrie monoklin ist, und die höhere Symmetrie eventuell durch Zwillingsbildung (mit der Zwillingsebene (010)) und durch zusätzliche Pseudosymmetrie vorgetäuscht wurde.

Abbildung 30 : Zusammenhang zwischen den einzelnen im Text beschriebenen Gitteraufstellungen des $[AuPy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$

Gestrichelte Linie : Von Diffraktometer gefundene Zelle (Zelle 1)
Ausgezogene Linie : Aus Filmen gefundene Zelle (Zelle 2)
Straffierte Fläche : Literatur-Zelle [48] (Zelle 3)



Zelle 3 (Lit.[48])	Zelle 1 (Diffraktometer)	Zelle 2 (Filme)
a_3 = 1466 pm	a_1 = 1319,5 pm	a_2 = 1482,5 pm
b_3 = 1264 pm	b_1 = 1260,0 pm	b_2 = 2915,4 pm
c_3 = 747 pm	c_1 = 823,1 pm	c_2 = 1260,0 pm
β_3 = 91 ^{o}	β_1 = 95,83^o	γ_2 = 90,93^o
V_3 = 1354 pm$^3 \cdot 10^{+6}$	V_1 = 1360,7 pm$^3 \cdot 10^{+6}$	V_2 = 5444,4 pm$^3 \cdot 10^{+6}$

$$\begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 3/3 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & \bar{3} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die angegebenen Transformationsmatrizen entsprechen der Transformationsgleichung

$$\begin{pmatrix} \underline{a} \\ \underline{b} \\ \underline{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{a}' \\ \underline{b}' \\ \underline{c}' \end{pmatrix}$$

In der Aufstellung der Zelle 2 wurden mit $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (Graphitmonochromator) bis zu einem Beugungswinkel von $\theta = 20^{o}$ insgesamt 2814 Reflexe einer viertel EWALD-Kugel gemessen, und in Bezug auf den Untergrund, die Vorpolarisation des Graphitmonochromators, den LORENTZ- und den Polarisationsfaktor korrigiert. Es verblieben 1426 Reflexe, die sich vom Untergrund abhoben. Eine Mittelung in der orthorhombischen Aufstellung über symmetrieäquivalente Teile des reziproken Gitters erbrachte eine schlechte Übereinstimmung entsprechender Reflexintensitäten (R = 16 %). Die Vermutung, daß eine niedrigere Symmetrie vorliegt wurde somit bestätigt und es lag die Raumgruppe $P2_1/n$ nahe. Die weiteren Rechnungen wurden in der Aufstellung der Zelle 1 durchgeführt. Eine Abschätzung der Atome in der Elementarzelle anhand des Zellvolumens nach der Methode von KEMPSTER und LIPSON [62] ergab vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Eine mit 1368 symmetrieunabhängigen Reflexen berechnete PATTERSON-Synthese konnte mit Hilfe der beobachteten Harkersymmetrien gelöst werden und erbrachte die Atomkoordinaten des Goldatoms auf der allgemeinen Lage 4e in der Raumgruppe $P2_1/n$. Eine Verfeinerung der Goldkoordinaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte in vier Zyklen auf einen R-Wert von 20 %. Der anschließenden Differenz-Fouriersynthese konnten bereits in eindeutiger Weise die Chlor- und Sauerstofflagen sowie die Lagen der Kohlenstoffatome eines Pyridinringes entnommen werden. Damit ließ sich das Modell bis zu einem R-Wert von R = 8,7 % verfeinern. Die folgende Differenz-Fouriersynthese erbrachte die restlichen Kohlenstoffatome. Mit den Koordinaten aller Atome,bis auf die Wasserstoffatome und der Eingabe der Pyridinringe als "rigid-group", konnte in vier weiteren Verfeinerungszyklen ein Gütefaktor von R = 4,4 % erreicht werden. Die Umwandlung der isotropen Temperaturfaktoren der Gold-, Chlor- und Sauerstoffatome in anisotrope Temperaturfaktoren senkte den R-Wert auf R = 3,9 %. In diesem Stadium der Verfeinerung war es möglich in einer anschließend berechneten Differenz-Fouriersynthese die Wasserstoffatome, sowohl der Pyridinringe als

auch des Wassermoleküls zu lokalisieren. Unter Berücksichtigung der H-Atome, deren DEBYE-WALLER-Faktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$ auf $U = 0{,}08 \cdot 10^4$ pm^2 festgesetzt wurde, und der Einführung einer empirischen Gewichtsfunktion $w = 0{,}0552/\sigma^2(F) + 0{,}001F^2$ konnte der endgültige R-Wert von 3,7 % erreicht werden (R_w = 3,5 %).

Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Form der Ortskoordinaten und der Temperaturparameter der Atome in den Tabellen 19 und 20 angegeben. Außerdem werden in Tabelle 18 nochmals die Kristalldaten von $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ zusammengefaßt. Eine Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und der berechneten (F_c) Strukturfaktoren findet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit in Tabelle 40.

Tabelle 18 : Kristalldaten von $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$.
Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Dezimale.

a [pm]	: 1319,5(4)	V [pm$^3 \cdot 10^{+6}$]	: 1360,7
b [pm]	: 1260,0(7)	z	: 4
c [pm]	: 823,1(3)	ρ_x [g/cm^3]	: 2,34
β [Grad]	: 95,83(3)	Raumgruppe	: $P2_1/n$

Tabelle 19 : Ortskoordinaten der Atome im $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ und isotrope Temperaturparameter. Die Parameter U entsprechen dem Ansatz $\exp[-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2]$.
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle.
Den Berechnungen wurden die Pyridinringe als "rigid-group" mit C-C = 139,5 pm, C-H = 108 pm und allen Winkeln = 120° zugrunde gelegt. Die O-H-Bindungslängen wurden in den Verfeinerungszyklen auf 100 pm festgelegt mit einer erlaubten Abweichung von 10 pm.

Atom	x	y	z	U [$pm^2 \cdot 10^{+4}$]
Au	0,2982(0)	0,2289(0)	0,1051(1)	
Cl(1)	0,4046(3)	0,0970(3)	0,2057(5)	
Cl(2)	0,1910(3)	-0,3569(3)	-0,0045(5)	
Cl(3)	0,4416(3)	0,4133(3)	0,2567(4)	
O	0,1554(8)	0,0534(9)	-0,0312(14)	
H(11)	0,126(11)	0,015(11)	0,060(14)	0,08
H(12)	0,105(13)	0,073(14)	-0,071(20)	0,08
N(1)	0,2299(7)	0,2307(5)	0,3080(20)	0,0365(23)
C(1)	0,1950(7)	0,1367(5)	0,3723(10)	0,0446(38)
C(2)	0,1453(7)	0,1391(5)	0,5140(10)	0,0427(37)
C(3)	0,1305(7)	0,2355(5)	0,5915(10)	0,0494(40)
C(4)	0,1655(7)	0,3296(5)	0,5272(10)	0,0523(41)
C(5)	0,2152(7)	0,3272(5)	0,3855(10)	0,0584(44)
H(1)	0,2064	0,0620	0,3123	0,08
H(2)	0,1182	0,0662	0,5638	0,08
H(3)	0,0920	0,2374	0,7012	0,08
H(4)	0,1541	0,4042	0,5872	0,08
H(5)	0,2422	0,4000	0,3357	0,08
N(2)	0,3629(6)	0,2258(5)	-0,0999(10)	0,0339(28)

Fortsetzung Tabelle 19 :

Atom	x	y	z	U [$pm^2 \cdot 10^{+4}$]
C(6)	0,3603(6)	0,1327(5)	-0,1920(10)	0,0454(39)
C(7)	0,4043(6)	0,1304(5)	-0,3391(10)	0,0488(39)
C(8)	0,4510(6)	0,2211(5)	-0,3941(10)	0,0488(39)
C(9)	0,4536(6)	0,3142(5)	-0,3019(10)	0,0470(38)
C(10)	0,4095(6)	0,3165(5)	-0,1548(10)	0,0450(37)
H(6)	0,3242	0,0625	-0,1495	0,08
H(7)	0,4023	0,0583	-0,4105	0,08
H(8)	0,4851	0,2193	-0,5079	0,08
H(9)	0,4897	0,3844	-0,3445	0,08
H(10)	0,4116	0,3886	-0,0835	0,08

Tabelle 20 : Anisotrope Temperaturparameter der Gold-, Chlor- und Sauerstoffatome von $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$.
Von den Komponenten U_{ij} des Schwingungstensors und den zugehörigen Standardabweichungen in Klammern, sind die 10^4-fachen Werte angegeben. Die Parameter U_{ij} entsprechendem Ansatz $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au	304(4)	319(4)	331(4)	- 11(3)	17(3)	- 30(3)
Cl(1)	514(24)	485(24)	511(24)	62(19	21(19)	99(19)
Cl(2)	482(24)	582(27)	568(25)	43(20)	9(19)	86(20)
Cl(3)	400(21)	420(22)	478(23)	- 93(17)	13(17)	- 20(17)
O	447(69)	549(74)	680(82)	157(59)	-87(59)	-138(59)

5.1.10. Diskussion der Kristallstruktur von $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$

Die Kristallstruktur des $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ baut sich aus quadratisch planaren $[Aupy_2Cl_2]^+$-Kationen, Cl^--Anionen sowie H_2O Molekülen als Kristallwasser auf (Abb. 31 und 32).

Das Komplexe Kation $[Aupy_2Cl_2]^+$ enthält je zwei transständige Pyridin- und Chlorliganden, die der Elektronenkonfiguration d^8 des Gold(III) entsprechend, erwartungsgemäß in guter Näherung eine quadratisch planare Anordnung realisieren. Die Planarität des Grundgerüstes $AuCl_2N_2$ geht aus einer Berechnung der besten Ebene durch die entsprechenden Atome hervor. Danach beträgt die maximale Abweichung der Atome von der besten Ebene nur 2,2 pm. Der quadratisch planaren Koordination entsprechend liegen auch die Bindungswinkel am Goldatom nahe bei 90° (Tab. 21).

Die beiden Au-Cl-Abstände (Tab. 21) sind innerhalb der Standardabweichung gleich und liegen mit 227,7(4) bzw. 227,0(4)pm im Bereich für eine kovalente Einfachbindung. Sie sind gleich groß wie die in Tetrachloroauraten z.B. dem $RbAuCl_4$ [55], oder in den Verbindungen $Au(L)Cl_3$ (L = py, NH_3) [28,6] gefundenen Werte.

Auch die beiden Au-N-Abstände (197,6(8) , 196,6(7) pm) (Tabelle 21) stimmen innerhalb der Fehlerabweichungen überein. Sie liegen im Bereich für Au-N Einfachbindungen, sind jedoch geringfügig kürzer als im $Au(py)Cl_3$. Diese geringe Abweichung ist sicherlich auf den Einfluß des transständigen Cl-Atoms im $Au(py)Cl_3$ zurückzuführen.

Die beiden Pyridinringe sind leicht (10,5°) gegeneinander verdreht und bilden im Mittel einen Winkel von ~ 55° mit der $AuCl_2N_2$ Ebene. Damit wird eine optimale Packung der großen Pyridinliganden erreicht. Sie bilden angenähert eine dichteste Kugelpackung.

Abbildung 31 : Gestreckte oktaedrische Koordination um das Gold(III)-atom in der Verbindung $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$

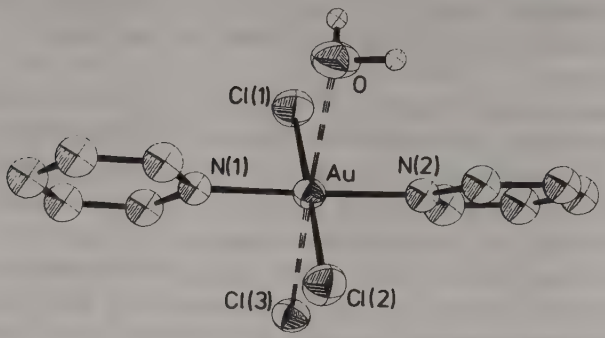


Abbildung 32 : Kristallstruktur von $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$. Blickrichtung entlang [010]

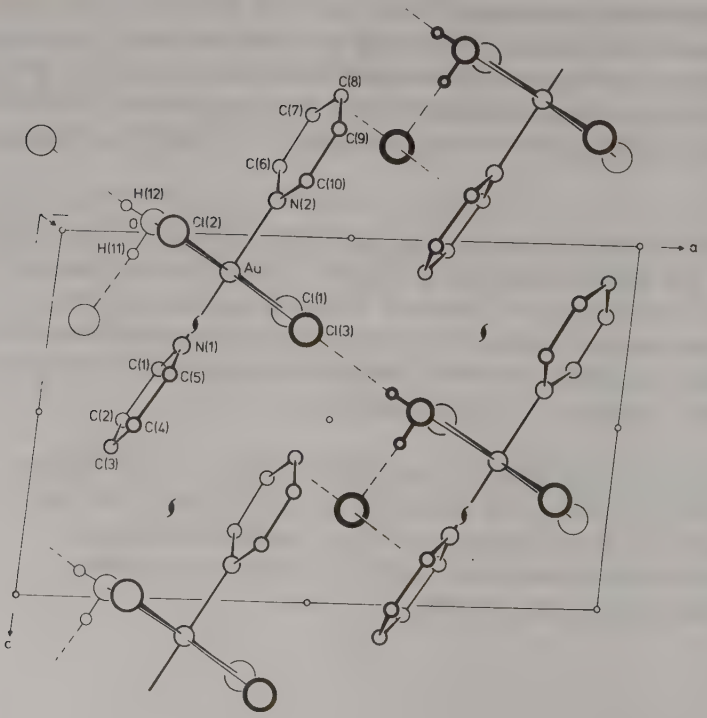


Tabelle 21 : Ausgewählte Abstände und Winkel im $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$.
Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten von Tabelle 19 zugrunde. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Zahlenwerte.

Atombezeichnung	
I	x-0.5, 0.5-y, z-0.5
II	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z

Abstände in pm		Winkel in Grad	
Bindungsabstände:			
Au-Cl(1)	227,7(4)	Cl(1)-Au-Cl(2)	177,8(1)
Au-Cl(2)	227,0(4)	N(1)-Au- N(2)	178,5(3)
	227,4		178,2
Au-N(1)	197,6(8)	Cl(1)-Au- N(1)	91,0(2)
Au-N(2)	196,6(7)	Cl(1)-Au- N(2)	89,6(3)
	197,1	Cl(2)-Au- N(1)	90,5(2)
		Cl(2)-Au- N(2)	88,9(3)
			90,0
O-H(11)	100(7)	H(11)-O-H(12)	96(15)
O-H(12)	74(16)		
	87		
Nichtbindende Abstände:			
Au-Cl(3)	317,1(3)	Cl(1)-Au-Cl(3)	94,0(1)
Au-O	304,5(10)	Cl(2)-Au-Cl(3)	87,7(1)
$Cl(3)^{I}$-O	319,0(11)	N(1)-Au-Cl(3)	87,9(2)
$Cl(3)^{II}$-O	323,1(16)	N(2)-Au-Cl(3)	93,4(2)
			90,8

Fortsetzung Tabelle 21 :

Abstände in pm		Winkel in Grad	
Nichtbindende Abstände:			
$Cl(3)^{II}$-H(11)	223(15)	Cl(1)-Au-O	86,5(2)
$Cl(3)^{I}$-H(12)	246(21)	Cl(2)-Au-O	91,8(2)
		N(1)-Au-O	90,1(3)
		N(2)-Au-O	88,6(3)
			89,2
		Cl(3)-Au-O	178,0(2)
		H(11)-O-Au	
		H(12)-O-Au	

Das Chloridion Cl(3) und das Wassermolekül ergänzen die quadratisch planare Koordination des Gold(III) in zweiter Sphäre zu einem stark verzerrten Oktaeder (Abb. 31). Eine entsprechende Ergänzung der quadratisch planaren Koordinationssphäre des Gold(III) zu stark gestreckten Oktaedern findet man in vielen Gold(III)-Halogen-Verbindungen, so z.B. in den Tetrachloroauraten, in den gemischtvalenten Zersetzungsprodukten der Tetrahalogenoaurate ($M_2Au_2X_6$ bzw. $M_3Au_3X_8$) [6,55,63], und auch in den Verbindungen des Typs $Au(L)Cl_3$ (L = py, NH_3) [6,28]. Der im $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ gefundene Abstand Au-Cl(3), 317,1(3) pm (Tab. 21) ist vergleichbar mit Werten wie sie in den gemischtvalenten Halogenoauraten(I,III) gefunden werden ($Rb_3Au_3Cl_8$: 319 pm, $Cs_2Au_2Cl_6$: 316 pm) [6,63].

Die Kristallwassermoleküle sind sowohl durch elektrostatische Wechselwirkungen an das zentrale Goldatom gebunden, als auch durch schwache Wasserstoffbrücken mit den Chloridionen $Cl(3)^{I}$ bzw. $Cl(3)^{II}$ verbunden. Die gefundenen Abstände $Cl(3)^{I}$-O = 319,0(11) pm bzw. $Cl(3)^{II}$-O = 323,1(16) pm liegen in der Größenordnung wie man sie für schwache Wasserstoffbrücken erwartet [64] *). Die Wasserstoffatome liegen

*) (Van der Waal's Abstand Cl-O : 3,2 Å)

angenähert auf der Verbindungslinie O-Cl(3)^{I} bzw. O-Cl(3)^{II}. Die Bindungen und Abstände H(11)-O, Cl(3)^{II}-H(11) und H(12)-O, Cl(3)^{I}-H(12) sind jedoch mit einer großen Fehlerabweichung behaftet und daher für eine Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen von geringerer Aussagekraft. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Abstände Cl(3)^{II}-H(11) bzw. Cl(3)^{I}-H(12) auch unter Berücksichtigung ihrer großen Standardabweichungen größer sind, als die entsprechende Bindung im Cl-H-Cl^{-}-Ion (178 pm) [65], so daß allgemein auf schwächere Wechselwirkungskräfte über H-Brücken im [Aupy$_2$Cl$_2$]Cl·H$_2$O geschlossen werden kann.

Die Anordnung der komplexen Kationen, der Chlorid-Anionen sowie der Wassermoleküle im Kristallverband ist in Abb. 32 ersichtlich. Die schweren Atome sowie ein Pyridinring liegen angenähert spiegelsymmetrisch bezüglich der Ebene (301). Durch eine Transformation in die Gitteraufstellung der Zelle 2 wird die Ebene (301) in die Hauptebene (100) überführt und es ist verständlich weshalb auf den Filmen zunächst eine Spiegelebene in (100) vorgetäuscht wurde.

5.2. Gold(II)- und Gold(I)-chlorid-pyridin-Verbindungen

Neben den dreiwertigen Goldchlorid-pyridin-Addukten, $AuCl_3 \cdot py$ und $AuCl_3 \cdot 2py$ bzw. $AuCl_3 \cdot 2py \cdot H_2O$, ist auch vom Gold(I)-chlorid seit längerer Zeit eine Pyridin-Additionsverbindung, das $AuCl \cdot py$, bekannt [66]. Über die Darstellung eines formal zweiwertigen Pyridinadduktes wurde dagegen erst vor kurzem berichtet. F. CALDERAZZO und D.B. DELL'AMICO erhielten durch direkte Umsetzung des "$AuCl_2$" mit Pyridin eine schwarze Verbindung der Zusammensetzung $Au_2Cl_4 \cdot py$ [67]. Ersetzt man das Pyridin durch organische Disulfidliganden, so kennt man in der Literatur schon lange 1:1 Addukte der allgemeinen Form $AuCl_2 \cdot SR_2$, die im Gegensatz zum 2:1 Pyridinaddukt jedoch gelb bis orange gefärbt sind. Wir interessierten uns nun für die Eigenschaften und die Konstitution einer 1:1 Additionsverbindung mit Pyridin.

5.2.1. Darstellung, Schwingungsspektrum und Eigenschaften von $AuCl_2 \cdot py$

Läßt man eine ätherische Dibenzylsulfidlösung auf in Äther gelöstes $HAuCl_4$ einwirken, kommt es, bei der Anwendung eines leichten Dibenzylsulfid-Überschußes, zu einer Reduktion des zunächst gebildeten Gold(III)-chlorid-Komplexes, $AuCl_3 \cdot SR_2$ (R = Benzyl). Die Reaktion verläuft nach HERRMANN [68] in drei Schritten.

1) $HAuCl_4 \cdot nH_2O + SR_2 \rightleftharpoons Cl_3AuSR_2 + HCl + nH_2O$

2) $2Cl_3Au \cdot SR_2 + SR_2 + H_2O \rightleftharpoons 2Cl_2AuSR_2 + OSR_2 + 2HCl$

3) $2Cl_2Au \cdot SR_2 + SR_2 + H_2O \rightleftharpoons 2ClAuSR_2 + OSR_2 + 2HCl$

Der im zweiten Reaktionsschritt gebildete Golddichlorid-Komplex ist in der Kälte schwerlöslich, und kann somit auf einfache Weise in seiner kristallinen Form gewonnen werden. In der kalten Lösung ist die weitere Reduktion zur Gold(I)-Verbindung stark gehemmt.

Durch Umsetzung des $AuCl_2 \cdot SR_2$ (R = Benzyl) mit einem Überschuß an Pyridin in Chloroform als Lösungsmittel läßt sich ein Ligandenaustausch zum 1:1 Pyridinaddukt, $AuCl_2 \cdot py$ erreichen. Der Komplex entsteht durch Fällung mit Ether als gelber mikrokristalliner Niederschlag, der sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer Pyridin, als unlöslich erweist.

Eine zweite Darstellungsmöglichkeit für die Verbindung ist durch die Reaktion äquivalenter Mengen $AuCl \cdot py$ und $AuCl_3 \cdot py$ in Pyridin als Lösungsmittel gegeben. Daß es sich beim Reaktionsprodukt nicht nur um ein stöchiometrisches Gemenge von $AuCl \cdot py$ und $AuCl_3 \cdot py$ handelt, zeigt das GUINIER-Pulverdiagramm der Abbildung 33, das keine Reflexe der Ausgangsverbindungen enthält. Die beobachteten Beugungslinien sind in Tabelle 36 im experimentellen Teil aufgelistet.

Es ist anzunehmen, daß das $AuCl_2 \cdot py$ eine gemischtvalente Verbindung ist, die ein- und dreiwertiges Gold enthält. Zur Ableitung plausibler Strukturvorschläge kann man eine quadratisch planare Koordination für das Au(III) und eine lineare Umgebung für das Au(I) annehmen. Ferner spricht die Lage der Au-Cl-Valenzschwingungen gegen Chlorbrücken zwischen den Goldatomen. Somit ergeben sich drei Strukturvorschläge:

$[Au(py)_2]^+[AuCl_4]^-$; $[AuCl_2]^-[AuCl_2(py)_2]^+$; $AuCl_3 \cdot py$, $AuCl \cdot py$

(I) (II) (III)

Aufgrund des FIR-Spektrums, das in Abbildung 34 wiedergegeben ist, wird der Strukturvorschlag (II) bevorzugt. Für das Modell (I) wäre bei der Symmetrie D_{4h} für das $AuCl_4^-$-Ion nur eine IR-aktive Au-Cl-Valenzschwingung zu erwarten.

Abbildung 33 : GUINIER-Pulverdiagramm von $AuCl_2 \cdot py$ im Vergleich mit den GUINIER-Pulverdiagrammen von $AuCl_3 \cdot py$ und $AuCl \cdot py$. ▲ markiert die Lage der Si-Eichlinien.

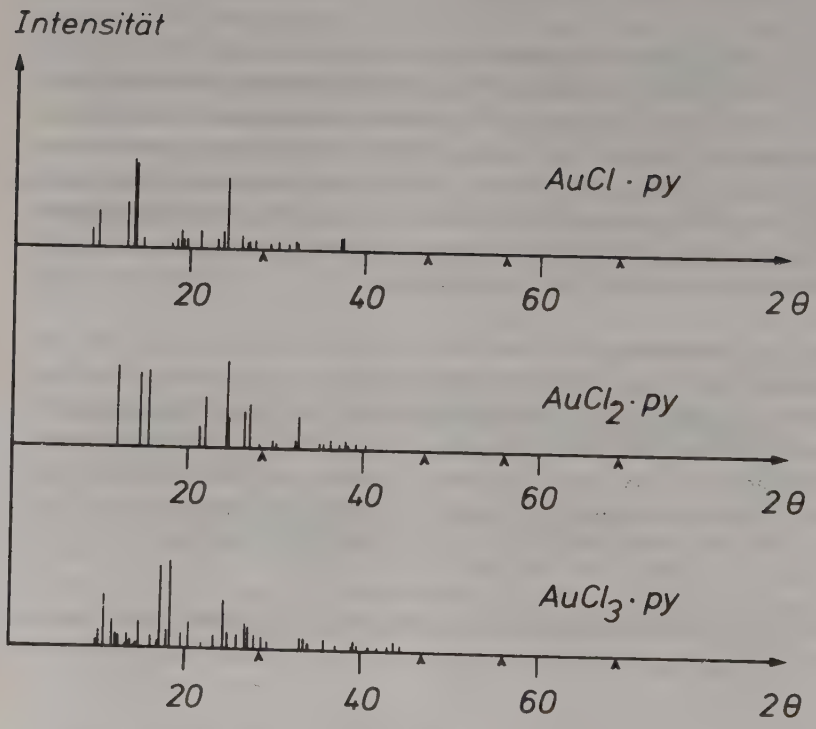
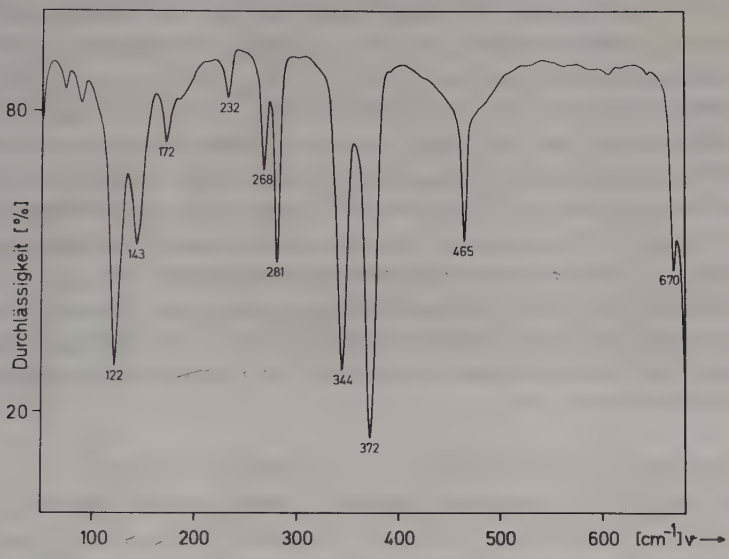


Abbildung 34 : FIR-Spektrum von $AuCl_2 \cdot py$



Der Vorschlag (III), bei dem die beiden neutralen Komplexe, $AuCl \cdot py$ und $AuCl_3 \cdot py$ nebeneinander in der Struktur vorliegen, erfordert für die $AuCl \cdot py$ Baugruppe eine und für das $AuCl_3 \cdot py$ drei Gold-Chlor-Valenzschwingungen. Im Strukturmodell (II) liegen die beiden komplexen Ionen $[AuCl_2py_2]^+$ und $[AuCl_2]^-$ ($D_{\infty h}$) nebeneinander vor. Entsprechend beobachtet man im Schwingungsspektrum die für die beiden Baugruppen, $[AuCl_2py_2]^+$ und $[AuCl_2]^-$, zu erwartenden 2 Au-Cl-Valenzschwingungen. Ihre Zuordnung folgt aus einem Vergleich mit dem Spektrum des $AuCl_3 \cdot 2py \cdot H_2O$, das nur die $[AuCl_2py_2]^+$ Baugruppe enthält, und Literaturangaben für das $[AuCl_2]^-$-Ion [69]. Danach liegt die asymmetrische Au-Cl-Valenzschwingungsfrequenz der Rasse B_{3u} für das $[AuCl_2py_2]^+$-Ion mit 372 cm^{-1} höher als die entsprechende Schwingung ν_{as} (Σ_u) des $[AuCl_2]^-$-Ions, die bei 344 cm^{-1} absorbiert und somit sehr gut dem in der Literatur [69] gegebenen Wert entspricht. Die zweifach entartete Deformationsschwingung $\delta(AuCl_2^-)$ (π_u) des Anions erscheint im Spektrum bei

122 cm^{-1}. Als Vergleichsdaten seien hier angeführt: $\delta(AuCl_2^-)$ in AuCl·py bei 123 cm^{-1}, $\delta(AuCl_2^-)$ im $Rb_3Au_3Cl_8$ bei 121 cm^{-1} [6]. Für das $[AuCl_2py_2]^+$-Kation erwarten wir, der Punktsymmetrie D_{2h} entsprechend, $2\delta(AuCl_2^-)$-Deformationsschwingungen, die als scharfe Banden bei 172 cm^{-1} (B_{1u}) und 143 cm^{-1} (B_{2u}) zu beobachten sind. Die geforderte $Aupy_2$-Valenzschwingung (B_{1u}) absorbiert bei 281 cm^{-1} und ist damit lagegleich mit der entsprechenden Bande im $AuCl_3 \cdot 2py \cdot H_2O$. Die beiden schwachen Absorptionen bei 88 cm^{-1} und 74 cm^{-1} können als Deformationsschwingungen interpretiert werden. Nimmt man eine Koppelung zwischen der Gold-Chlor-Deformationsschwingung bei 143 cm^{-1} und der Gold-pyridin-Deformationsschwingung bei 88 cm^{-1} an, so erklärt sich die Absorption bei 232 cm^{-1} als Kombinationsbande. Eine vergleichende Zuordnung der beobachteten Banden gibt die Tabelle 29.

Daß das $AuCl_2 \cdot py$ offensichtlich das komplexe Kation, $[AuCl_2py_2]^+$, als Baugruppe enthält, kommt auch in seinem Reaktionsverhalten zum Ausdruck. Versucht man das $AuCl_2 \cdot py$ aus Pyridin umzukristallisieren, so bildet sich beim Eindampfen der Lösung $AuCl_3 \cdot 2py$. In gleicher Reaktion erhält man beim Überschichten eines Silikatgels mit einer Pyridinlösung des $AuCl_2 \cdot py$ nach einigen Stunden schöne Einkristalle von $AuCl_3 \cdot 2py \cdot H_2O$ ($\triangleq [Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$). Einkristalle von $AuCl_2 \cdot py$ sind auf die Weise dagegen nicht zu erhalten.

Für die Bildungsreaktion des $AuCl_2 \cdot py$, ausgehend vom $AuCl_2 \cdot SR_2$ in dem die beiden neutralen Komplexe, $AuCl_3 \cdot SR_2$ und $AuCl \cdot SR_2$ (R = Benzyl), nebeneinander vorliegen [70], kann nun folgendes Reaktionsschema angenommen werden:

$$\left\{\begin{matrix} AuCl_3 \cdot SR_2 \\ Cl\text{-}Au\text{-}SR_2 \end{matrix}\right\} \xrightarrow[-SR_2]{py} \left\{\begin{matrix} Cl\text{-}AuCl_2py \\ Cl\text{-}Au\text{-}py \end{matrix}\right\} \longrightarrow [AuCl_2py_2]^+[AuCl_2]^-$$

Es erfolgt offensichtlich ein Austausch der Pyridin- und Chlorliganden zwischen dem Au^I und dem Au^{III}. Die stärkere und härtere Lewisbase geht an das höher geladene Zentralion.

Nimmt man bei einem Pyridinüberschuß als nächsten Schritt einen basischen Angriff des Pyridins am $[AuCl_2]^-$-Ion an, unter Ausbildung der Gleichgewichte

$$\text{I} \quad [AuCl_2]^- + py \rightleftharpoons AuClpy + Cl^-$$

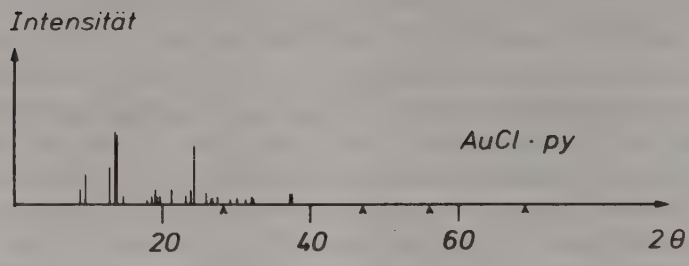
$$\text{II} \quad [AuClpy] + py \rightleftharpoons [Aupy_2]^+ + Cl^-$$

so erklärt sich auch die Bildung des $AuCl_3 \cdot 2py \cdot H_2O$ ($\hat{=}$ $[AuCl_2py_2]Cl \cdot H_2O$). Reaktionsgleichgewichte des Typs $[AuCl_2]^- + L \rightleftharpoons [AuClL] + Cl^-$ sind für L = $SbPh_3$, $AsPh_3$ und PPh_3 bereits bekannt und untersucht [71]. Im Falle des PPh_3-Liganden kommt es auch zu einer Folgereaktion gemäß $[AuClL] + L \rightleftharpoons [AuClL_2] \rightleftharpoons [AuL_2]^+ + Cl^-$. Die Abspaltung Cl^- erfolgt dabei bevorzugt in polaren Lösungsmitteln.

5.2.2. Darstellung und Eigenschaften von $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$

KARASCH und ISBELL beschrieben bereits 1930 die Darstellung des AuCl.py über das nur schwer in reiner Form zu erhaltende und sehr feuchtigkeitsempfindliche Au(CO)Cl [66]. Auf diese Weise hergestelltes AuCl·py ist fast immer mit elementarem Gold verunreinigt, und nur von geringer kristalliner Qualität. Wir wählten daher in Analogie zur Darstellung des $AuCl_2$·py den Weg über das luftbeständige und leicht in seiner kristallinen Form darstellbare $AuCl \cdot SR_2$ (R = Benzyl) [28], das mit Pyridin in alkoholischer Lösung unter Ligandenaustausch AuCl·py bildet. Das AuCl.py ist eine kristalline, weiße, lichtempfindliche Substanz, die sich als unlöslich in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform und Ether erweist. Das GUINIER-Beugungsdiagramm in Abbildung 35 ist aus [28] übernommen. Die Tabelle 37 im experimentellen Teil enthält eine Aufstellung der ersten 20 beobachteten Beugungslinien mit den zugehörigen MILLER'schen Indizes.

Abbildung 35 : GUINIER-Pulverdiagramm von AuCl·py
(= $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$)
▲ markiert die Lage der Si-Eichlinien.



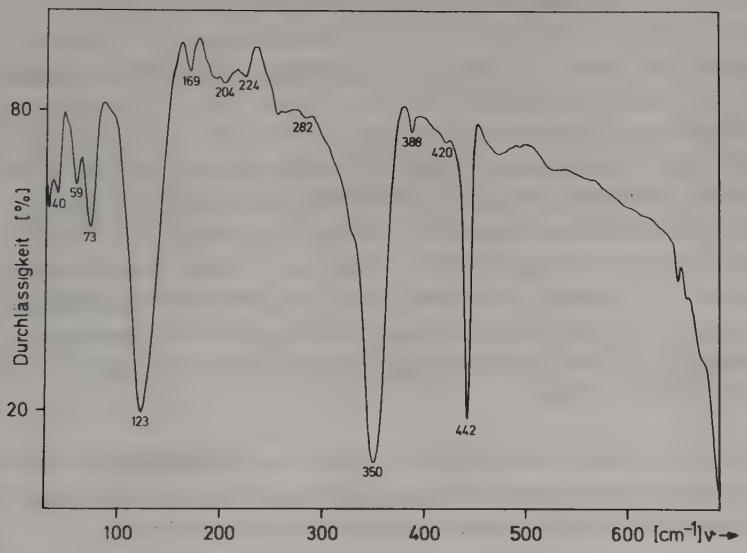
5.2.3. FIR-Schwingungsspektrum des $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$

Wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, enthält das AuCl·py die beiden hochsymmetrischen ionischen Baugruppen $[AuCl_2]^-$ und $[Au(py)_2]^+$. Das lineare Ion $[AuCl_2]^-$ besitzt die Symmetrie $D_{\infty h}$. Demnach erwarten wir 2 Au-Cl-Schwingungen im IR-Spektrum und zwar die asymmetrische Valenzschwingung ν_{as} $AuCl_2$ der Rasse Σ_u, die im Spektrum bei 350 cm^{-1} absorbiert (Abb. 36) und die zweifach entartete Deformationsschwingung $\delta(AuCl_2^-)$ der Rasse π_u, deren Bande bei 123 cm^{-1} auftritt. Diese Zuordnung ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben [6,69] und dem Spektrum des $AuCl_2$·py.

Das lineare Kation $[Aupy_2]^+$ besitzt D_{2h} Symmetrie. Entsprechend erwarten wir eine IR-aktive $Aupy_2$-Valenzschwingung (B_{1u}) und 2 $Aupy_2$-Deformationsschwingung (B_{3u} + B_{2u}). Eine eindeutige Zuordnung dieser $Aupy_2$-Schwingungen ist nicht möglich, da im Erwartungsbereich der $Aupy_2$-Valenzschwingung mehrere sehr schwache Banden auftreten (möglicherweise als Folge der "Assoziation"der $Aupy_2$-Gruppen, vergl. Strukturdiskussion des $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$ (Kap. 5.2.6.) und Interpretation des FIR-Spektrums von AuCl·2NH_3 (Kap. 5.3.2.)), und im Bereich

der Deformationsschwingungen eine Unterscheidung zwischen Deformationsschwingungen und Gitterschwingungen willkürlich wäre. Eine Liste der beobachteten Schwingungen findet sich in Tabelle 29.

Abbildung 36 : FIR-Spektrum des $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$



5.2.4. Kristalldaten und Raumgruppe des $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$

Bei der Darstellung von AuCl·py fallen aus der Mutterlauge in der Kälte bis zu 1 mm große vielflächige Einkristalle aus [28]. Zur Bestimmung der Elementarzelle und der Raumgruppe mußten mehrere Kristalle vermessen werden, da sich diese unter Röntgenbestrahlung bei Raumtemperatur zersetzten.

Auf den BÜRGER-Präzessionsaufnahmen waren keine gesetzmäßigen Auslöschungen zu erkennen, und außer dem Inversionszentrum keine weiteren Symmetrieelemente zu finden. Dementsprechend ergaben sich als mögliche Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2)

und P1 (Nr.1). Die trikline Symmetrie war jedoch nicht mit Sicherheit festzulegen und auf weitere klärende Aufnahmen mußte wegen der Zersetzlichkeit der Kristalle verzichtet werden. Die trikline Elementarzellenabmessungen bestimmten sich aus den BÜRGER-Beugungsdiagrammen grob zu a = 990 , b = 1540 , c = 1040 pm , $\alpha = 108^{\circ}$, $\beta = 94^{\circ}$, $\gamma = 70^{\circ}$ [28] ($|\underline{a}|$, β, γ aus dem Verschiebungsvektor zwischen Äquator und 1. und 2. Schicht). Eine Verfeinerung der Gitterkonstanten mit dem Vierkreisdiffraktometer bei -80°C anhand von 25 exakt zentrierten Reflexen ergab die in Tabelle 22 aufgeführten Werte. Da sich zwei Gittervektoren mit innerhalb der Standardabweichungen gleichem Betrag errechneten, war zu vermuten, daß sich hinter der gefundenen triklinen Zelle eine höhere Symmetrie verbarg. Mit Hilfe der Niggli-Werte und den entsprechenden Tabellen in den International Tables [72] konnte eine neue Zelle in monokliner, C-zentrierter Aufstellung bestimmt werden, deren Gitterdaten, zusammen mit den Transformationsgleichungen, der Tabelle 22 zu entnehmen sind.

Eine Bestätigung der Annahme, daß monokline Symmetrie vorliegt ergab sich dann aus einer genauen Auswertung der mit dem Vierkreisdiffraktometer gemessenen Reflexintensitäten.

Tabelle 22 : Kristalldaten bei -80°C von AuCl·py, in trikliner und monokliner Aufstellung, mit Niggli-Werten und Transformationsgleichungen zur Achsentransformation.
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.

Trikline Zelle:

a = 984,7(2) pm	α = 70,26(3) °	
b = 984,8(2) pm	β =109,75(3) °	V = 1311,55 $pm^3 \cdot 10^{+6}$
c =1527,0(3) pm	γ = 95,50(3) °	

Niggli-Werte:

$\underline{a} \cdot \underline{a}$ = 96,9703	$\underline{b} \cdot \underline{b}$ = 96,9882	$\underline{c} \cdot \underline{c}$ = 233,163
$\underline{b} \cdot \underline{c}$ = 50,7978	$\underline{a} \cdot \underline{c}$ = 50,8045	$\underline{a} \cdot \underline{b}$ = 9,2896

Achsentransformation:

$\underline{a}_m = \underline{a} - \underline{b}$ $\quad \underline{b}_m = \underline{a} + \underline{b}$ $\quad \underline{c}_m = \underline{c}$

monokline, C-zentrierte Zelle: C2/c Nr.(15)

a = 1457,9 pm		z = 16
b = 1324,2 pm	β = 117,16°	V = 2622,9 $pm^3 \cdot 10^{+6}$
c = 1527,0 pm		ρ_x = 3,16 g/cm^3

5.2.5. Strukturbestimmung des $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$

Um eine Zersetzung der Verbindung während der Intensitätsmessung auf dem Vierkreisdiffraktometer zu verhindern, wurde der etwa 0,08 x 0,06 x 0,07 mm^3 große Kristall mit Hilfe einer Kühlanlage konstant auf -80°C gehalten. Das Volumen der Elementarzelle verringerte sich beim langsamen Abkühlen erwartungsgemäß linear von 2646,0 $pm^3 \cdot 10^{+6}$ bei 20°C über 2638,3 $pm^3 \cdot 10^{+6}$ bei -40°C auf 2622,9 $pm^3 \cdot 10^{+6}$ bei -80°C.

Die bis zu einem Beugungswinkel von $2\theta = 32^\circ$ mit $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (Graphit-Monochromator) gemessenen Reflexintensitäten einer halben EWALD-Kugel wurden in Bezug auf den Untergrund und die Vorpolarisation des Graphitmonochromators, sowie mit dem LORENTZ- und dem Polarisationsfaktor korrigiert. Nach der Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Raumes verblieben 586 unabhängige Intensitätswerte. Hiervon wurden wegen ihres asymmetrischen Untergrundes 23 Reflexe für die letzten Verfeinerungszyklen nicht berücksichtigt.

Die in der Raumgruppe C2/m berechnete Pattersonsynthese erbrachte aufgrund der beobachteten Harkersymmetrien 0,2y,1/2 und 2x,0,2z+1/2 in Verbindung mit den entsprechenden Inversionspeaks die Atomkoordinaten für zwei Goldatome pro asymmetrischer Einheit, und eine eindeutige Bestätigung der Raumgruppe C2/c (Nr.15). Eine erste Verfeinerung der Goldpositionen in C2/c führte nach vier Zyklen bereits auf einen R-Wert von 19 %. Aus der anschließend berechneten Differenzfouriersynthese konnten dann die Lagen aller restlichen Atome, außer den Wasserstoffatomen, entnommen werden, deren Verfeinerung unter Berücksichtigung individueller Temperaturfaktoren den R-Wert auf 9 % senkte. Die Verwendung anisotroper Temperaturparameter für die Gold- und Chloratome verbesserte den R-Wert nochmals um 1 % auf 8 %. Nach der Einführung einer empirischen Gewichtsfunktion $w = 0,2132/(\sigma^2(F) + 0,002\ F^2)$ wurde das Strukturmodell bis zu einem Gütefaktor von $R = 6,3$ % ($R_w = 5,8$ %) weiter verfeinert. Die Ortskoordinaten und Temperaturparameter sind in den Tabellen 23 und 24 aufgeführt.

Tabelle 23 : Ortskoordinaten der Atome im $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Dezimalstelle.

Atom	x	y	z	U [$pm^2 \cdot 10^{+4}$]
Au(1)	-0,0006(2)	0,2734(2)	0,0004(2)	
Au(2)	0,0547(2)	0,0569(2)	0,1128(2)	
Cl(1)	-0,0783(11)	0,2138(11)	-0,1580(10)	
Cl(2)	0,0776(11)	0,3384(11)	0,1541(10)	
N(1)	-0,0809(26)	0.0475(30)	0,1254(23)	0,008(11)
C(1.1)	-0,1273(36)	-0,0357(36)	0,1210(31)	0,013(14)
C(1.2)	-0,2222(39)	-0,0388(37)	0,1279(34)	0,024(15)
C(1.3)	-0,2633(37)	0,0549(42)	0,1405(34)	0,026(15)
C(1.4)	-0,2144(42)	0.1419(34)	0,1441(34)	0,030(16)
C(1.5)	-0,1222(41)	0,1463(41)	0,1350(35)	0,035(17)
N(2)	0,2006(28)	0,0553(33)	0,1173(26)	0,019(11)
C(2.1)	0,2492(43)	0,1457(43)	0,1256(36)	0,039(17)
C(2.2)	0,3450(47)	0,1352(46)	0,1295(38)	0,047(17)
C(2.3)	0,3855(35)	0,0501(41)	0,1286(32)	0,016(14)
C(2.4)	0,3399(54)	-0,0483(53)	0,1222(46)	0,073(21)
C(2.5)	0,2466(56)	-0,0313(57)	0,1194(49)	0,082(25)

Tabelle 24 : Anisotrope Temperaturparameter der Chlor- und Goldatome von AuCl·py in $pm^2 \cdot 10^{+4}$.
Von den Komponenten U_{ij} des Schwingungstensors und den zugehörigen Standardabweichungen in Klammern sind die 10^{+4}-fachen Werte angegeben.
Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz
$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au(1)	265(19)	463(21)	276(20)	24(13)	168(15)	- 0(13)
Au(2)	251(17)	412(20)	250(17)	- 1(13)	155(13)	-23(13)
Cl(1)	377(111)	557(134)	410(112)	110(85)	177(92)	87(85)
Cl(2)	340(113)	592(125)	223(99)	- 43(75)	- 5(85)	156(80)

5.2.6. Diskussion der Kristallstruktur des $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$

Das überraschende Ergebnis der Strukturanalyse ist, daß sich die Kristallstruktur des AuCl·py aus $[Au(py)_2]^+$- und $[AuCl_2]^-$-Ionen aufbaut (Abb. 37 und 38). Dieses steht im Gegensatz zu den bisher strukturell untersuchten Verbindungen des Typs AuX·L mit X = Br, Cl und L = PPh_3 [73], PCl_3 [74], $AsPh_3$ [75] und HN⟨H⟩ [76], in denen neutrale, lineare Baugruppen vorliegen. Obwohl auch bei diesen Verbindungen zum Teil entsprechende Ionen in Lösung diskutiert werden [71], ist das AuCl·py bisher das einzige Gold(I)-chlorid-Lewisbase-Addukt, das auch im Festkörper eine ionische Struktur aufweist.

Im Anion $[AuCl_2]^-$ ist das Gold(I) erwartungsgemäß in annähernd linearer Anordnung von zwei Chloratomen umgeben (Cl(1)-Au(1)-Cl(2) = 177,5(5)°) (Tab. 25). Die Au-Cl-Abstände sind innerhalb der 3σ-Fehlergrenze gleich und der gemittelte

Abbildung 37 : Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von AuCl•py (=$[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$

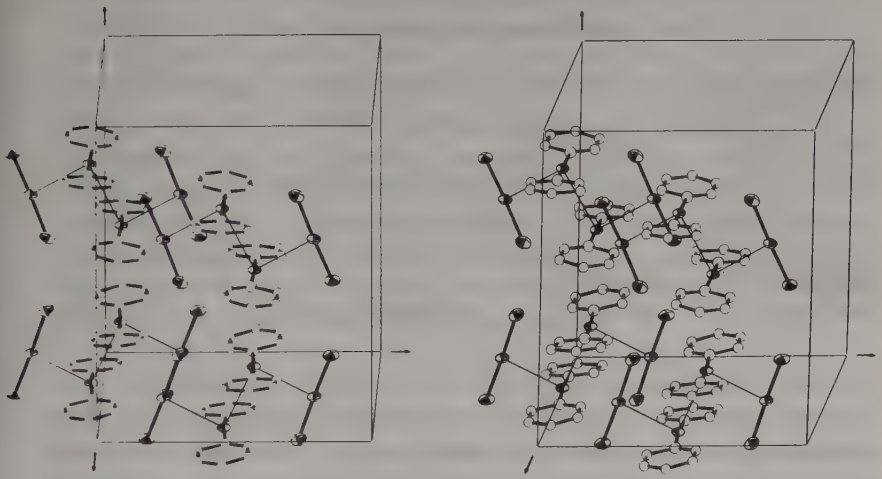


Abbildung 38 : Schematische Darstellung eines "Komplexes" mit Au-Au-Zickzackketten gebildet aus zwei $[Aupy_2]^+$- und zwei $[AuCl_2]^-$-Einheiten in der Kristallstruktur des AuCl•py

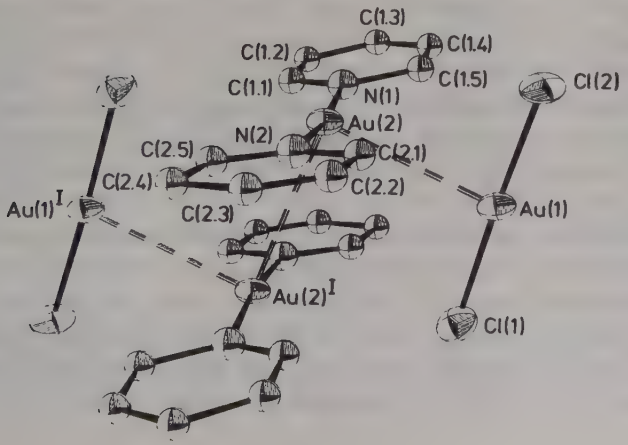


Tabelle 25 : Bindungsabstände und Winkel im $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$. Den Berechnungen liegen die Atomkoordinaten von Tabelle 23 zugrunde (s. Abb. 38). Die in Klammern angegebenen Standardabw. beziehen sich auf die letzten Ziffern der Zahlenwerte.

Abstände in pm			
Au(1)-Cl(1)	229,3(15)		
Au(1)-Cl(2)	226,0(14)	Cl(1)-Au(1)-Cl(2)	177,5(5)
	227,7		
Au(2)-N(1)	207,6(34)		
Au(2)-N(2)	209,7(38	N(1)-Au(1)-N(2)	172,5(14)
	208,7		
N(1)-C(1.1)	127,8(46)	C(1.5)-N(1) -C(1.1)	122,7(39
N(1)-C(1.5)	147,5(57)	N(1) -C(1.1)-C(1.2)	121,7(43)
C(1.1)-C(1.2)	143,4(58)	C(1.1)-C(1.2)-C(1.3)	117,6(46)
C(1.2)-C(1.3)	142,9(62)	C(1.2)-C(1.3)-C(1.4)	120,2(50)
C(1.3)-C(1.4)	134,2(60)	C(1.3)-C(1.4)-C(1.5)	122,9(52)
C(1.4)-C(1.5)	141,4(63)	C(1.4)-C(1.5)-N(1)	115,0(46)
	139,5		120,0
N(2)-C(2.1)	136,6(56)	C(2.5)-N(2) -C(2.1)	121,5(49)
N(2)-C(2.5)	132,1(69)	N(2) -C(2.1)-C(2.2)	112,8(50)
C(2.1)-C(2.2)	137,8(67)	C(2.1)-C(2.2)-C(2.3)	123,7(57)
C(2.2)-C(2.3)	127,5(62)	C(2.2)-C(2.3)-C(2.4)	126,6(56)
C(2.3)-C(2.4)	144,5(72)	C(2.3)-C(2.4)-C(2.5)	106,0(60)
C(2.4)-C(2.5)	136,1(80)	C(2.4)-C(2.5)-N(2)	129,2(67)
	135,8		120,0

Abstand von 228 pm entspricht sehr gut den Werten, die in anderen Verbindungen mit $[AuCl_2]^-$-Einheiten wie $Rb_3Au_3Cl_8$ (228 pm) [6] und $Cs_2Au^IAu^{III}Cl_6$ (228 pm) [63] gefunden wurden. Eine gute Übereinstimmung besteht auch mit den Au-Cl-Abständen in $[AuCl_4]^-$-Gruppen, wie im $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ (Kap. 5.1.5.) oder im $RbAuCl_4$ [55], so daß man annehmen kann, daß die verschiedenen Oxidationsstufen keinen entscheidenden Einfluß auf die Au-Cl-Bindungslängen haben. Demgegenüber ist, wie bereits bei der Struktur des $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ vermerkt wurde, die Summe der Kovalenzradien von Gold und Chlor nach PAULING [56] mit 233 pm etwas größer. Es liegen jedoch zweifellos kovalente Au-Cl-Einfachbindungen vor, und der PAULINGsche Wert muß offensichtlich mit einer Korrektur für die Elektronegativitätsdifferenz versehen werden.

Auch im $[Au(py)_2]^+$-Ion sind die Gold-Ligand-Abstände innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die Gold-Sickstoff-Bindungslängen entsprechen mit 208 pm gut dem Erwartungswert für eine kovalente Au-N-Einfachbindung [56]. Wie bei den Gold-Chlor-Bindungen ergibt sich auch bei den Au-N-Einfachbindungen eine innerhalb der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung mit Werten, die in entsprechenden Gold(III)-Verbindungen gefunden wurden ($AuCl_3 \cdot py$ d_{Au-N} = 199,3 pm [28], $Au(NH_3)_4(NO_3)_3$ d_{Au-N} = 202(1) pm [4]).

Die Anordnung der Liganden weicht im $[Au(py)_2]^+$ mit einem Winkel N(1)-Au(2)-N(2) = 172,5(1.4) signifikant von der erwarteten Liearität ab. Interessanter Weise steht die Abwinkelung der $[Au(py)_2]^+$-Kationen im Zusammenhang mit einer Annäherung der Gold(I)-Atome zweier benachbarter, über ein Inversionszentrum verknüpfter, $[Au(py)_2]^+$-Baugruppen. Der gefundene Abstand $Au(2)-Au(2)^I$ ist mit 341,6 pm zwar länger als der im Metall (288 pm) oder in $[Au(C_3H_7)_2-(NCS)_2]_2$ (276 pm) [77] gefundene, andererseits signifikant kürzer als der VAN DER WAALS Abstand [76]. Eine entsprechende Annäherung zwischen den Goldatomen der $[AuCl_2]^-$-Einheiten tritt nicht ein. Diese bleiben an die $[Au(py)_2]^+$-Kationen "fixiert" und es kommt zu einem Gold-Gold-Kontakt zwischen

Anionen und Kationen (Tab. 26 und Abb. 37 und 38), der mit 324,9 pm noch kürzer ist als der zwischen den $[Au(py)_2]^+$-Ionen. Vergleichbare Abstände zwischen Gold(I)-Atomen sind in Komplexen des Typs AuL_2 und AuX·L aber auch in den Festkörperverbindungen $A_3M_3X_9$ und den reinen Gold(I)-halogeniden zu finden. Eine Zusammenstellung von Verbindungen mit Gold-Gold-Kontakten gibt die Tabelle 27.

Tabelle 26 : Ausgewählte nichtbindende Abstände im $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$.
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Zahlenwerte.

Atombezeichnung	
I	$\bar{x},\bar{y},\bar{z}$

Abstände in pm			
Au(1)-Au(2)	324,9(3)	C(1.1)-N(2)^I	330,2
Au(2)-Au(2)^I	341,6(4)	C(1.1)-C(2.5)^I	338,6
Au(1)-Au(2)^I	463,7	N(1) -C(2.5)^I	340,8
Au(2)-Cl(2)	377,0(14)		
Au(2)-Cl(1)^I	363,7(14)		

Tabelle 27 : Verbindungen mit Gold(I)-Gold(I)-Kontakten

Verbindung	Au-Au-Abstand [pm]	Literatur
[AuCN(CNMe)]	352/372	[85]
$[ClAuP(Ph)_2CH_2P(Ph)_2AuCl]$	335,1	[84]
AuCl•pip	330,1(5)	[76]
$Na_3[Au(S_2O_3)_2]$	330	[78]
$[(C_3H_7NH_2)Au(C{\equiv}C\text{-}Ph)]$	327,4	[79]
AuCl•py	324,9	diese Arbeit
$M_3Au_3X_8$	323	[9]
AuCl	322,6	[80]
$[ClAuS(Ph)CH_2CH_2S(Ph)AuCl]$	320	[81]
$AuCl\cdot(PCl_3)$	314	[74]
$Au_2(WS_4)_2$	311	[82]
AuJ	308	[83]
$\{[AuS_2P(O^iPr)_2]_2\}_n$	304	[86]
$[ClAu\{P(Ph)_2CH_2P(Ph)_2\}_2AuCl]$	296	[84]
$[Au(S_2CN\text{-}(C_3H_7)_2)]_2$	276(1)	[77]

In vielen der in Tabelle 27 angeführten Komplexe tritt eine Assoziation der Au-Atome zu losen "Clustern" ein. So bilden die linearen Moleküle im AuCl•piperidin tetramere Einheiten unter Ausbildung quadratisch planarer Au_4-Gruppen. Im $AuCl_3\cdot PCl_3$ und im $[(C_3H_7NH_2)Au(C{\equiv}CPh)]$ sind die linearen Molek+le unter Ausbildung von Gold-Gold-Zickzackketten angeordnet. Auch im vermessenen AuCl•py finden wir Ansätze von Gold-Gold-Zickzackketten (s. Abb. 37 und 38).
Einige Autoren führen die gefundenen Gold(I)-Gold(I)-Kontakte ausschließlich auf Packungseffekte zurück,

wobei nach ihren Berechnungen die Gold-Gold-Kontakte Ausdruck der günstigsten Packung der linearen Moleküle sind [77]. Die Ableitung dieser Annahme erfolgt anhand des Komplexes $[AuS_2CN(C_3H_7)_2]_2$ als Modellverbindung, und es bleibt fraglich ob sie eine allgemeingültige Erklärung für die in den verschiedenartigsten Verbindungen beobachteten Au(I)-Au(I)-Kontakte zu geben vermag. Zusätzlich sei erwähnt, daß auch in Goldclustern, wie dem $[(p\text{-}MeC_6H_4)_3P]_6Au_6^{2+}$, in denen Gold-Gold-Bindungen nicht bezweifelt werden, Au-Au-Abstände bis zu 310 pm [87] gefunden wurden. Es scheint demnach folgerichtig auch im Fall der im AuCl·py und entsprechenden Verbindungen gefundenen kurzen Au-Au-Abstände von schwachen Gold-Gold-Wechselwirkungen zu sprechen. Eine solche Annahme ist für die Gold(I)-Atome mit ihrer d^{10}-Konfiguration zunächst sehr ungewöhnlich. Ähnliche Verhältnisse findet man aber auch bei Cu(I)-Verbindungen. Hierfür haben P.K. MEHROTA und R. HOFFMANN [88] eine MO-Berechnung durchgeführt, die zeigt, daß sich die Abstoßung der Cu(I)-Atome in eine schwache bindende Wechselwirkung umkehrt, wenn man neben den gefüllten 3d-Orbitalen zusätzlich die leeren 4s- und 4p-Orbitale in die Rechnung einbezieht.

Die Packung der $[AuCl_2]^-$- und $[Au(py)_2]^+$-Einheiten erfolgt im AuCl·py in der Weise, daß sich isolierte Gold-Gold-Zickzackketten mit je 4 Au(I)-Atomen ausbilden (Abb. 38). Diese Au_4-Einheiten sind zentrosymmetrisch bezüglich der Punktlage 4a und entlang der Gleitspiegelebene c gestapelt (Abb. 37).

Die Pyridinliganden zeigen in ihren Winkeln und Abständen keine relevanten Abweichungen zum freien Liganden und sind nahezu eben, wie eine Berechnung der besten Ebenen durch die Ringatome ergibt (Tab. 28). Die beiden Ringebenen I und II sind um $7{,}2^{\circ}$ gegeneinander in der Weise geneigt, daß sich die Liganden zweier benachbarter $[Au(py)_2]^+$-Gruppen scheinbar abstoßen. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Pyridinliganden beträgt 330,2 pm (N(2) - C(11)) (Tab. 26).

Tabelle 28 : Berechnete "beste Ebenen" im AuCl·py.
Die Gleichungen der Ebenen in der HESSE'schen Normalform beziehen sich auf ein Orthogonalsystem, dessen auf pm normierte Achsen $\underline{e}_i$ folgende Orientierungen aufweisen:
$\underline{e}_1 \| \underline{a}$, $\underline{e}_2 \| \underline{b}$, $\underline{e}_3 \| \underline{c}^*$. Die Abstände der Atome zu der jeweiligen Ebene sind in pm angegeben.

Atom	Ebene I	Ebene II
Au(2)		
N(1)	-1,3 x	
C(1.1)	0,0 x	
C(1.2)	0,9 x	
C(1.3)	-0,5 x	
C(1.4)	-0,8 x	
C(1.5)	1,6 x	
N(2)		0,3 x
C(2.1)		-0,4 x
C(2.2)		0,3 x
C(2.3)		-2,2 x
C(2.4)		3,1 x
C(2.5)		-1,1 x

Ebengleichungen: E I -0,07365 x + 0,08431 y -0,99371 z+147,54=0

EII 0,05013 x +0,06007 y - 0,99693 z- 99,693=0

Winkel zwischen den Ebenen E I und E II : 7,2°

x-Zeichen markiert die Atome, durch welche die jeweilige beste Ebene definiert wurde.

5.3. Gold(I)-chlorid-Ammoniakate

Von den niedrigeren Homologen des Goldes, Silber und Kupfer sind in wässriger Lösung die komplexen Amminionen, $[Ag(NH_3)_2]^+$ und $[Cu(NH_3)_2]^+$, bekannt. Ein entsprechendes komplexes Gold(I)-Ion ist in wässriger Lösung instabil. Lediglich die Darstellung des Monoamminadduktes von Gold(I)-chlorid wird in wässrigem Milieu beschrieben [89]. Entsprechende Versuche zeigten jedoch, daß infolge beginnender Zersetzung, das erhaltene Produkt immer durch erhebliche Mengen an elementarem Gold verunreinigt ist. Dieses Ergebnis ist keineswegs überraschend, da der harte Amminligand das weiche Gold(I) nicht durch eine feste Komplexbildung ausreichend zu stabilisieren vermag, wie das bei den härteren Ionen Ag^+ und Cu^+ der Fall ist. Eine Darstellung von Gold(I)-amminen muß dementsprechend in einem wasserfreien Lösungsmittel durchgeführt werden.

BILTZ und WEIN [90] erhielten auf diese Weise durch Umsetzung von AuCl in flüssigem NH_3 Ammoniakate der Form $AuCl \cdot xNH_3$ mit x bis zu 12, die strukturell jedoch nie näher charakterisiert wurden. Als interessanter Gegensatz zum AuCl nimmt das Silberchlorid höchstens drei Mole NH_3 auf. Im Hinblick auf eine Charakterisierung der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in Gold- und Silberverbindungen wäre ein Strukturvergleich des Gold(I)-diamminchlorids, für welches eine lineare Umgebung der Goldatome erwartet wird, mit der Koordination des Ag^+ im $Ag(NH_3)_2Cl$ von Interesse. Wie Untersuchungen an den Verbindungen $Rb_2Ag^IAu^I_2Au^{III}I_8$ und $AgAuCl_4$ zeigten erstrebt das Ag^+ in diesen gemischtvalenten Halogeniden eine höhere Koordination als das Gold(I) [54]. Auch im reinen Silberchlorid, das in der Natriumchloridstruktur kristallisiert, bevorzugt das Silber eine höhere Koordinationszahl und bildet Bindungen mit stärker ionischem Anteil aus. Das entsprechende AuCl [80] bildet dagegen polymere $-AuCl-_n$-Zickzackketten mit linearer Umgebung des Goldes und kovalenten Bindungen. Andererseits begnügt sich das Silber(I) in einigen Verbindungen auch mit der Koordinationszahl 2, z.B. in den Verbindungen AgCN und $KAg(CN)_2$, die isostrukturell zu den entsprechenden

Goldverbindungen sind [64]. Neben diesen koordinativen Aspekten interessiert die Frage inwieweit Metall-Metall-Wechselwirkungen auch in den Silber- und Gold-Amminen verwirklicht sind. Zumindest im Falle des $AuCl.2NH_3$ deuten schwingungsspektroskopische Ergebnisse auf derartige Wechselwirkungen hin (siehe Abschnitt 5.3.2.).

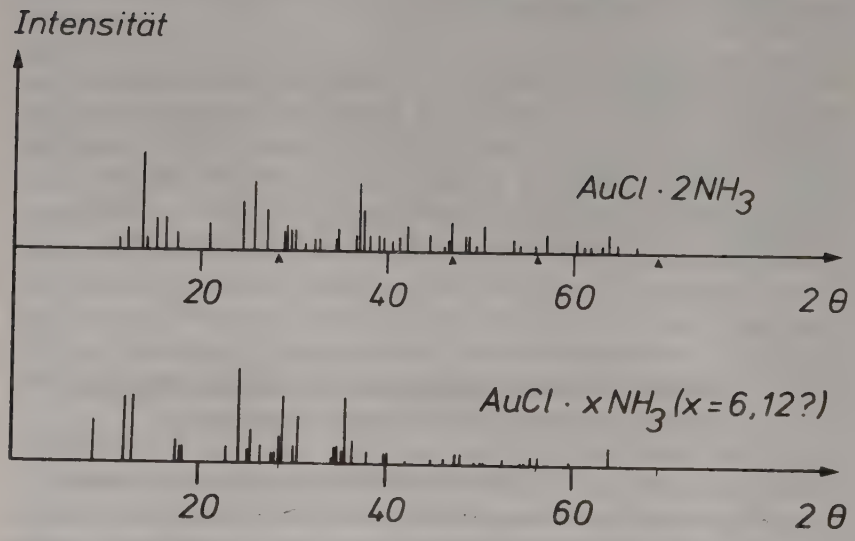
Eine umfassende vergleichende Untersuchung der Gold(I)- und der Silber(I)-ammoniakate hätte jedoch den Rahmen dieser Arbei gesprengt. Es soll hier in einem ersten Schritt nur versucht werden, ausgehend vom AuCl•py, in welchem bereits AuL_2^+-Einheiten vorliegen, Diammingold(I)chlorid in reiner, kristalliner Form darzustellen und zu charakterisieren.

5.3.1. Darstellung, Eigenschaften und röntgenographische Untersuchung der Gold(I)chlorid-Ammoniakate

Kondensiert man auf AuCl•py flüssigen Ammoniak und erwärmt nach Filtration und langsamem Abdampfen auf Raumtemperatur, so verbleibt ein weißes Pulver in dem kein Pyridin mehr nachzuweisen ist, und dessen Analysenergebnisse auf die Zusammensetzung $AuCl•2NH_3$ führen. Damit wird der Befund von BILTZ und WEIN [90] bestätigt, wonach das Zweier-Ammoniakat die bei Raumtemperatur beständige Verbindung ist. Eine GUINIER-Aufnahme der Verbindung (Abb. 39) zeigt die im experimentellen Teil in Tabelle 38 aufgelisteten Reflexe. Das $AuCl•2NH_3$ verfärbt sich unter Lichteinwirkung schnell dunkel, in trockener Atmosphäre unter Lichtausschluß ist es jedoch einige Zeit beständig.

Mit flüssigem Ammoniak reagiert das $AuCl•2NH_3$ zu einem höheren Ammoniakat. In einer Glasampulle bilden sich hierbei bei Raumtemperatur und einem NH_3-Druck von ungefähr 13 atm sehr schöne nadelförmige Einkristalle, die jedoch beim Abdunsten des NH_3 deutlich verwittern und pulverförmiges $AuCl•2NH_3$ hinterlassen. Dieser Befund steht im Einklang

Abbildung 39 : GUINIER-Pulverdiagramme von $AuCl \cdot 2NH_3$ und von $AuCl \cdot xNH_3$ (x = 6 oder 12).
∧ markiert die Lage der Si-Eichlinien.



mit den bereits zitierten Untersuchungen von BILTZ und WEIN, die aufgrund ihrer tensiometrischen Messungen höhere Ammoniakate $AuCl \cdot xNH_3$ mit 6 bzw. 12 Molekülen NH_3 postulierten. Um zu entscheiden, welches Ammoniakat in den Kristallen vorliegt, sollte zunächst versucht werden mit einer GUINIER-Tieftemperaturkamera die NH_3-Abgabe röntgenographisch zu verfolgen. Hierzu wurde auf pulverförmiges in 0,3 mm DEBYE-SCHERRER-Röhrchen abgefülltes $AuCl \cdot 2NH_3$ oder $AuCl \cdot py$ trockener Ammoniak kondensiert, die Kapillare zugeschmolzen und vorsichtig auf Ramtemperatur erwärmt. Diese Präparation erforderte sehr viel Geduld und Ausdauer. Einige der MARK-Röhrchen hielten jedoch dem NH_3-Druck stand, und das

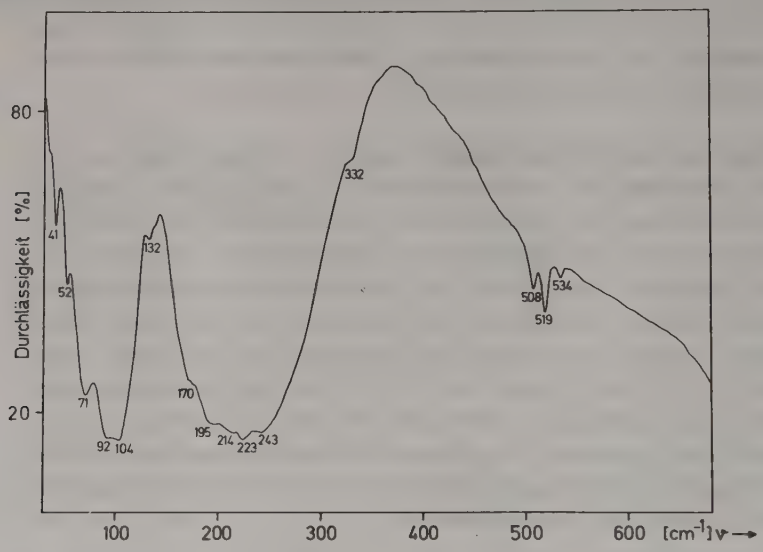
$AuCl \cdot xNH_3$ (x = 6 oder 12) konnte zunächst bei Raumtemperatur vermessen werden. Es zeigte ein im Vergleich zum $AuCl \cdot 2NH_3$ deutlich unterschiedliches Beugungsdiagramm (Abb. 39). Nach dem Abkühlen der Kapillare in der GUINIER-Kamera auf $-80^{\circ}C$, wurde ein Ende des Röhrchens abgesprengt und anschließend die Temperatur langsam um 2°/Stunde erhöht. Bisher ist es jedoch noch nicht gelungen ein auswertbares Röntgendiagramm zu erhalten. Die gewonnenen Reflexintensitäten waren zu schwach. Hierfür können mehrere Faktoren verantwortlich sein: Erstens die hohe Röntgenabsorption der schweren Goltatome, welche durch die Verwendung der experimentell erforderlichen 0,3 mm MARK-Röhrchen noch verstärkt wird, sowie zweitens die erhöhte Untergrundschwärzung durch die Röntgenstreuung am flüssigen und gasförmigen NH_3. Außerdem kam es in einigen Versuchen zu Siedeverzügen in der Kapillare.

Durch die direkte Umsetzung einiger AuCl•py Einkristalle mit flüssigem NH_3 im MARK-Röhrchen, konnte nach mehreren Versuchen ein in der Kapillare besonders günstig und isoliert gewachsener Einkristall von $AuCl \cdot xNH_3$ erhalten werden, der sich im Verlaufe von BÜRGER-Präzessionsaufnahmen jedoch schnell zersetzte. Ein zweites zur röntgenographischen Untersuchung geeignetes Exemplar konnte durch eine Züchtung direkt in der Kapillare nicht mehr erhalten werden. Eine apparative Anordnung für die Handhabung der in Ampullen gezogenen Kristalle bei tiefen Temperaturen steht nicht zur Verfügung, so daß vorerst auf eine Strukturanalyse verzichtet werden mußte.

5.3.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchung des $AuCl.2NH_3$

Für eine Aussage über die direkte Umgebung des Goldes ist besonders der langwellige Teil des Schwingungsspektrums von Interesse. Die Abbildung 40 gibt das FIR-Spektrum des $AuCl \cdot 2NH_3$ wieder. Es fällt auf, daß im Bereich der Au-Cl-Valenzschwingungen keine charakteristische Absorptionsbande auftritt. Berücksichtigt man die in Gold(I)-Verbindungen zweifache Koordination, so muß das $AuCl \cdot 2NH_3$ als Diammingold(I)chlorid formuliert werden.

Abbildung 40 : FIR-Spektrum des $AuCl \cdot 2NH_3$



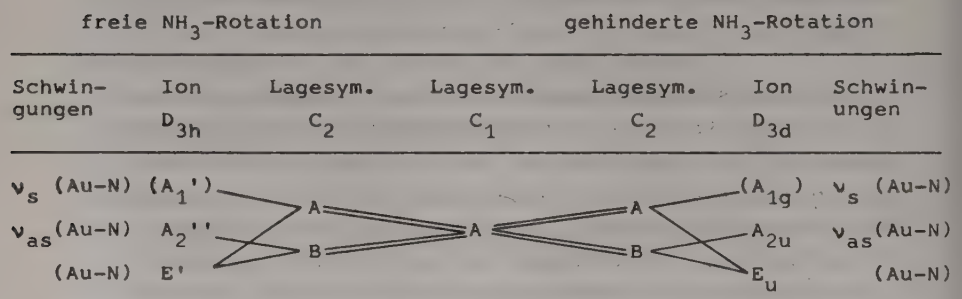
Nimmt man eine freie Rotation der NH_3-Liganden an, so ergibt sich für das Diammingold(I)-Ion die Punktsymmetrie D_{3h}. Eine gehinderte Rotation bewirkt eine Symmetrieerniedrigung auf D_{3d}. Beide Punktgruppen fordern jedoch nur eine IR-aktive Au-N-Valenzschwingung. Dieses steht im Widerspruch zu den beobachteten drei Absorptionsbanden um 520 cm^{-1}, die eindeutig Au-N-Valenzschwingungen zuzuordnen sind (ν Au-N im

$[Au(NH_3)_4]^{3+}$ = 556 cm^{-1} [4]). Auch bei einer Erniedrigung der Lagesymmetrie des Diammingold(I)-Ions im Kristallverband sind höchstens zwei Schwingungen zu erwarten, wie dem Korrelationsdiagramm der Abbildung 41 a zu entnehmen ist. Das Auftreten von drei ν(Au-N)-Absorptionsbanden ist mit dem Modell eines isolierten $[Au(NH_3)_2]^+$-Ions nicht zu erklären.

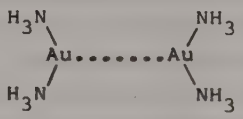
Wie bei der Strukturdiskussion des AuCl·py bereits ausgeführt wurde, kommt es im Kristallverband von Au^IL_2-Verbindungen oft zur Ausbildung von Gold-Gold-Wechselwirkungen, welche eine Assoziation der Moleküle oder Ionen zu lockeren "Komplexen" bewirken. Postuliert man eine derartige Wechselwirkung auch zwischen den $[Au(NH_3)_2]^+$-Ionen, so sind für den entstandenen dimeren "Komplex" zwei IR-aktive Au-N-Valenzschwingungen zu erwarten. Dieses gilt sowohl für die bei freier Rotation der NH_3-Liganden gültige Punktsymmetrie D_{2h}, als auch für die bei behinderter Rotation möglichen Punktgruppen D_2 und C_{2h}. Durch eine Erniedrigung der Lagesymmetrie des "Komplexes" im Kristall wird auch die zunächst nur Ra-aktive totalsymmetrische Au-N-Valenzschwingung (A_g) IR-aktiv, wie aus dem Korrelationsdiagramm der Abbildung 41 b hervorgeht.

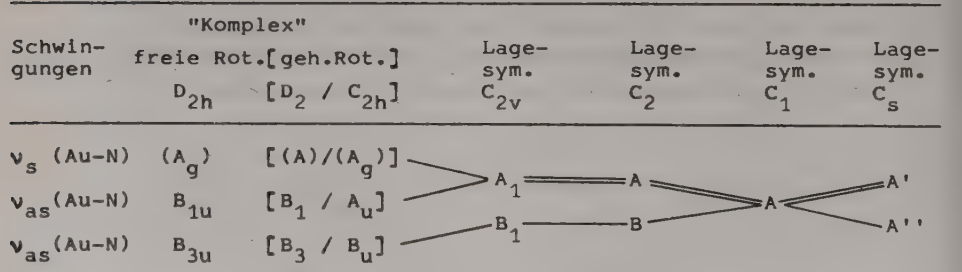
Abbildung 41 : Korrelationsdiagramm der möglichen Schwingungsrassen

a) für das Ion $[NH_3\text{-}Au\text{-}NH_3]^+$



b) für den "Assoziationskomplex"





Die Rassen IR-inaktiver Schwingungen sind zwischen () angegeben.

Für eine Interpretation der beobachteten drei Au-N-Valenzschwingungen wird demnach die Annahme notwendig, daß die $[Au(NH_3)_2]^+$-Ionen assoziieren. Diese Hypothese wird unterstützt durch die breite Multiplett-Bande um 220 cm^{-1}, die ihrer Frequenzlage entsprechend N-Au-N-Deformationsschwingungen zugeordnet werden kann. Im "isolierten" Ion würden maximal zwei Absorptionsbanden erwartet. Die Schwingungen unterhalb 170 cm^{-1} sind wahrscheinlich auf Gitterschwingungen zurückzuführen, und die schwache Schulter bei 332 cm^{-1} deutet auf eine beginnende Zersetzung hin. Bei längerem Stehen der Substanz an der Luft nimmt die Bande an Intensität zu. Eine Liste der beobachteten Schwingungen mit Zuordnungsvorschlägen findet sich in Tabelle 29.

5.4. Zusammenfassung

Im folgenden sind die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an den Goldammin- und Goldpyridin-Verbindungen tabellarisch zusammengefaßt.

Tabelle 29 gibt einen Vergleich der Schwingungsfrequenzen. Für die verwendeten Schwingungssymbole sei auf die Tabellen 4, 10 und 11 verwiesen.

Tabelle 29 : Vergleich der Schwingungsspektren der Goldpyridin- und Goldamminverbindungen

$[Hpy]^+[AuCl_4]^-$			$AuCl_3 \cdot NH_3$ [6]			$AuCl_3 \cdot py$			
Zuordnung	Rasse	Frequenz $[cm^{-1}]$	Zuordnung	Rasse	Frequenz $[cm^{-1}]$	Zuordnung	Rasse	Frequenz $[cm^{-1}]$	
			ν_{as} NH_3		3240			670	Ligand-Schwingungen
			ν_s NH_3		3170	py ν_{6a} *)		661	
								643	
			δ_{as} NH_3		1540				
			δ_s NH_3		1280	py ν_{16b} *)		460	
			ρ NH_3		825			448	
			ν Au-N	A_1	520	ν_4 ν Au-py	A_1	285	Gerüst-Schwingungen
$\nu_{as}AuCl_4$	E_u	358	$\nu_{as}AuCl_3$	B_1	360	ν_1 $\nu_{as}AuCl_3$	B_1	362	
			$\nu_s AuCl_3$	A_1	328	ν_2 $\nu_s AuCl_3$	A_1	371	
			$\nu_s AuCl_3$	A_1	323	ν_3 $\nu_s AuCl_3$	A_1	334	
						?		268	
						$\nu_6 + \nu_9$	B_1	246	
			δ AuNCl		225	$\nu_5 + \nu_{10}$	B_2	240	
						$\nu_7 + \nu_{10}$	A_1	204	
δ $AuCl_4$	E_u	178			188				
			δ $AuCl_3$		175	ν_5 $\delta_s AuCl_3$	A_1	172	
π $AuCl_4$	A_{2u}	138			145	ν_6 $\delta_{as}AuCl_3$	B_1	164	
					103	ν_7 $\rho_t AuCl_3$	B_2	141	
						ν_8 Gitterschw.		124	
Gitterschw.		80	Gitterschw.		47	ν_9 δ AuN	B_1	84	
						ν_{10} ρ_t AuN	B_2	68	

*) Bezeichnung der Schwingungen des Pyridinliganden nach [91]

Fortsetzung Tabelle 29 :

$[AuCl_2py_2]^+Cl^-\cdot H_2O$			$[AuCl_2py_2]^+[AuCl_2]^-$			$[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$			
Zuordnung	Rasse	Frequenz $[cm^{-1}]$	Zuordnung	Rasse	Frequenz $[cm^{-1}]$	Zuordnung	Rasse	Frequenz $[cm^{-1}]$	
py ν_{6a} *)		670 648	py ν_{6a} *)		670				Ligand-Schwingungen
w H_2O		600							
py ν_{16b} *)		460 436	py ν_{16b} *)		465	py ν_{16b} *)		442 420	
ν Au-O		485				Komb.-Band.		388	Gerüst-Schwingungen
$\nu_{as}Aupy_2$	B_{1u}	280	$\nu_{as}Aupy_2$	B_{1u}	281	$\nu_{as}Aupy_2$?	B_{1u}	282	
$\nu_{as}AuCl_2$	B_{3u}	365	$\nu_{as}AuCl_2$ $\nu_{as}AuCl_2$	B_{3u} Σ_u^9	372 344	$\nu_{as}AuCl_2^-$	Σ_u^+	350	
?		268	?		268			262	
Komb.-Band.		229	Komb.-Band.		232			254 224	
			δ $AuCl_2$	B_{1u}	172			204	
δ $AuCl_2$	B_{1u}	170	ρ_r $AuCl_2$	B_{2u}	143			195	
Gitter		111	δ $AuCl_2^-$	π_u	122			169	
			δ $Aupy_2$	B_{3u}	88	δ $AuCl_2^-$	π_u	123	
δ $Aupy_2$	B_{3u}	82	ρ_r $Aupy_2$	B_{2u}	74			73	
								59	
								40	

*) Bezeichnung der Schwingungen des Pyridinliganden nach [91]

Fortsetzung Tabelle 29 :

$[Au(NH_3)_2]^+Cl^-$ Zuordnung	Rasse	Frequenz [cm^{-1}]	$[Au(NH_3)_4]^{3+}(NO_3^-)_3$ [4] Zuordnung	Rasse	Frequenz [cm^{-1}]	
ν NH_3		3230 3160 3080	$\nu_{as}NH_3$ $\nu_s NH_3$		3240 3100	Ligand-Schwingungen
$\delta_{as}NH_3$?		1610 1550 sh 1315	$\delta_{as}NH_3$		1575	
δ_s NH_3		1292 1278 1265	δ_s NH_3		920 935	
ρ NH_3		835 825 810				
ν Au-N	A_g	534				
ν Au-N	B_u	519	ν Au-N	E_u	556	
ν Au-N	A_u	508				
Zersetz.Prod.		332				Gerüst-Schwingungen
δ Au-N		243 223 214 195 170				
Zersetz.Prod.		132				
Gitter-schwing.		102 92 70 52 41				

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Ausgangsverbindungen

Gefälltes Gold [92]: Elementares Gold(Feingoldgranalien DEGUSSA) wird in Königswasser gelöst und mit HCl nochmals abgeraucht. Anschließend wird das Volumen der Lösung auf dem Wasserbad eingeengt und das Gold(III) mit SO_2-Wasser reduziert. Das elementare Gold fällt dabei in feinverteilter, besonders reaktionsfähiger Weise an. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 200°C.

$HAuCl_4$ (Tetrachlorogoldsäure) wurde durch Lösen von Feingoldgranalien (DEGUSSA) in Königswasser und anschließendem mehrmaligem Abrauchen mit konz. Salzsäure als wässrige Lösung erhalten. Die Isolierung der $HAuCl_4$ in fester Substanz erfolgte, sofern notwendig, durch langsames Einengen der Lösung auf dem Wasserbad, bis zur Kristallisation von $HAuCl_4 \cdot xH_2O$ (x=3,4) beim Abkühlen der flüssigen Phase. Ein Erhitzen über diesen Punkt hinaus führt durch Abspaltung von Hydratwasser zur Zersetzung zu elementarem Gold. Getrockent wird im Hochvakuum. Tetrachlorogoldsäure ist hygroskopisch und wird deshalb in einem trockenen Schlenkgefäß unter Schutzgas aufbewahrt.

Neben der selbst dargestellten Verbindung kam auch Tetrachlorogoldsäure zur Anwendung, die von der Firma DEGUSSA in freundlicher Weise als Geschenk überlassen wurde.

$AuCl_3$ (Goldtrichlorid): Über frisch gefälltes Gold wird in einer von DEHNICKE und MUNDORF [93] beschriebenen Apparatur getrocknetes Chlorgas bei 250°C geleitet. Das $AuCl_3$ entsteht dabei als Sublimat in Form von bis zu 3 cm großen Kristallen. Das $AuCl_3$ ist hydrolyseempfindlich und wird in einem Schlenkrohr unter Schutzgas aufbewahrt.

$[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$ (Tetrammingold(III)nitrat) [4]: In eine mit NH_4NO_3 gesättigte $HAuCl_4$-Lösung wird unter pH-Kontrolle, ständigem Rühren und Eiskühlung, blasenweise NH_3-Gas bis pH=5 eingeleitet. Das verschlossene Reaktionsgefäß läßt man über Nacht im Kühlschrank stehen. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit eisgekühltem Wasser und Ethanol gewaschen und über P_2O_5 getrocknet.

$[Au(en)_2]Cl_3$ (Ethylendiamingold(III)chlorid) [14]: Zu einer Lösung von $HAuCl_4$ in Ether wird langsam Ethylendiamin in Ether gelöst zugetropft. Dabei erwärmt sich der Ether bis zum Sieden und es fällt ein gelber Niederschlag aus, der beim Rühren zusammenklebt. Der Ether wird abdekandiert und die verbleibende klebrige Masse in wenig Wasser gelöst. Bei der Zugabe von Ethanol zu der orangefarbenen Lösung fällt ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit wenig Ethanol gewaschen wird. Zur Reinigung wird nochmals in wenig Wasser gelöst und mit Ethanol umgefällt. Nach dem Absaugen wird im Hochvakuum getrocknet.

$[Au\ (CH_3)_5\text{-dien}\ Cl]CL_2$ ($(CH_3)_5$-dien = N,N,N',N'',N''pentamethylethylendiamin) [49]: Die Substanz wird durch Eintropfen von $(CH_3)_5$-dien (FERAK) in eine $HAuCl_4$-Lösung als gelber Niederschlag erhalten.

$[Au(triphos)Cl]Cl_2$: Die Verbindung fällt als gelber Niederschlag beim Eintropfen einer Lösung von Triphos(Stream Chemicals Inc., Danvers) zu einer $HAuCl_4$-Lösung aus.

$K[Au(CN)_2Br_2]$ [50]: Das Kaliumtrans-dibromodicyanoaurat(III) entsteht bei der Oxidation einer wässrigen Lösung von $KAu(CN)_2$ (Merck) mit elementarem Brom. Beim Eindampfen der Reaktionslösung erhält man das $K[Au(CN)_2Br_2]$ als gelben Rückstand.

$AuCl_3 \cdot py$: Zur Darstellung größerer Mengen löst man äquimolare Mengen von $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ und NaCl in H_2O und dampft so oft ein bis kein HCl mehr entweicht. Man erhält orange-gelbe Kristalle von $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ [94].

Zu einer wässrigen Lösung des $Na[AuCl_4]\cdot 2H_2O$ gibt man tropfenweise Pyridin, bis die Lösung nahezu entfärbt ist. Es fallen hellgelbe Kristalle von $AuCl_3\cdot py$ aus, die im Vakuum abgesaugt und über $CaCl_2$ im Exsikkator getrocknet werden [95].

Ein besonders reines Produkt erhält man durch Lösen von $AuCl_3$ in einer NaCl-Lösung und dem Zutropfen von Pyridin zur entstandenen $NaAuCl_4$-Lösung.

$[(CH_3)_2AuJ]_2$ [96]: Es wird unter Wasserausschluß und Schutzgas (N_2) gearbeitet. Das CH_3J wird frisch destilliert und die Lösungsmittel werden getrocknet und N_2 gesättigt.

$AuCl_3\cdot py$ wird unter Erhitzen in Pyridin gelöst und anschliessend in einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Zur Suspension tropft man eine Lösung von CH_3MgJ in Ether, die in einer üblichen Grignardreaktion frisch dargestellt wurde. Nach der Zugabe werden noch etwa 10 Minuten gerührt, dann langsam mit Wasser (90 ml), Petrolether (Sdp. 60-80°C) (135ml) und konzentrierter HCl versetzt. Anschließend wird filtriert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase 10-mal mit 50 ml Petrolether ausgeschüttelt. Die Petroletherphase wird 3-mal mit Wasser gewaschen und mit Ethylendiamin versetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Man extrahiert mit H_2O, filtriert die wässrige Lösung , säuert mit 30 %iger HCl auf pH=2 an und saugt das $[(CH_3)_2AuJ]_2$ ab. Die Ausbeute ist sehr gering (~ 10 - 20 %).

Ansatz: 17,1 g (44,8 mmol) AuCl·py, 3,28 g (136,6 mmol) Mg, 19,8 g (139 mmol) CH_3J, 135 ml Pyridin, 90 ml Ether.

$AuCl_2\cdot SR_2$ (R=Benzyl) [68]: Eine Lösung von 1,7 g $HAuCl_4\cdot 4H_2O$ in Ethanol wird mit einer ethanolischen Lösung von 1,23 g Dibenzylsulfid (FLUKA) versetzt. Nach einer Stunde bildet sich ein oranger, feinkristalliner Niederschlag, der abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 1 g. Zur Reinigung wird aus Chloroform umkristallisiert.

$AuCl \cdot SR_2$ (R=Benzyl) [68]: Zu einer auf 50°C erwärmten ethanolischen Lösung von 2,8 g Dibenzylsulfid wird langsam eine Lösung von 1 g $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ in Ethanol getropft. Die Lösung verfärbt sich weingelb und es bilden sich nadelförmige, farblose Kristalle die nach dem Abkühlen der Reaktionslösung abgesaugt werden. Zur Reinigung wird, durch Lösen in Chloroform und Filtration in ein mehrfaches Volumen an Ether, umgefällt. Nach dem Waschen mit Ether wird im Hochvakuum getrocknet.

CH_3NH_2 : wurde durch Zutropfen einer konzentrierten KOH-Lösung zu einer erwärmten Lösung von $CH_3NH_3^+Cl^-$ (MERCK) in H_2O freigesetzt.

$(CH_3)_2NH$: wurde wie bereits das CH_3NH_2 aus dem Hydrochlorid $(CH_3)_2NH_2^+Cl^-$ durch konzentrierte KOH-Lösung freigesetzt.

Ethylendiamin (MERCK): wurde über KOH getrocknet und unter vermindertem Druck über eine 25 cm lange Kolonne destilliert.

$(isobutyl)_2NH$ (Diisobutylamin): war ein Präparat der Firma MERCK und wurde keiner besonderen Reinigung unterzogen.

$(tert.\text{-}butyl)NH_2$ (Monotertiärbutylamin): war ein Präparat der Firma MERCK und wurde ohne weitere Reinigung zur Reaktion gebracht.

Pyridin (MERCK) : wurde über KOH getrocknet und bei 165°C frisch destilliert.

NH_3 : Das NH_3-Gas aus der Druckflasche wurde zur Reinigung und Trocknung über KOH geleitet und anschließend über Natrium kondensiert.

2. Analysenmethoden

2.1. Goldanalysen

Die Goldanalysen erfolgten gravimetrisch durch Fällen von elementarem Gold mit SO_2 [92]. Die Knallgoldproben wurden hierzu in heißer H_2SO_4 gelöst.

2.2. Chloranalysen

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurden die Substanzproben nach SCHÖNINGER [97] aufgeschlossen und mit $Hg(ClO_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon titriert.

Im Falle der Knallgoldproben wurden diese in heißer H_2SO_4 gelöst, das Gold durch Fällung mit SO_2 abgetrennt und das Chlor im Filtrat mit $AgNO_3$ potentiometrisch titriert.

2.3. Stickstoffanalysen

Die Bestimmung der Stickstoffgehalte erfolgte im allgemeinen mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit einer Anlage der Firma CARLO ERBA Modell 1104.

Die NH_3-Bestimmung der Knallgoldproben erfolgte im Filtrat der Goldanalyse mit Coulombmetrisch erzeugtem Hypobromid [98]. Hierzu fand ein Coulombmeter E 524 (METROHM) in Verbindung mit einem Potentiograph E 436 (METROHM) Verwendung.

2.4. Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen

Die Bestimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit der Anlage der Firma CARLO ERBA Modell 1104.

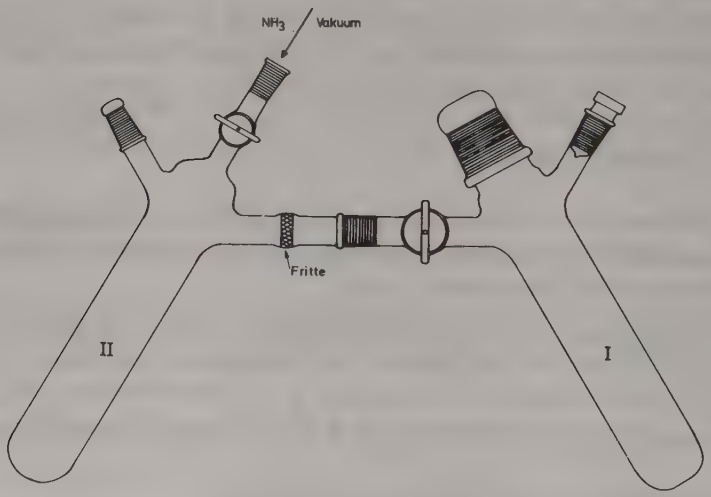
3. Darstellungsmethoden

3.1. Darstellung der deprotonierten Ethylendiamingold(III)-Komplexe

3.1.1. Die Darstellung von $[Au(en)(en\text{-}H)]Cl_2$

Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Ethylendiamingold(III)chlorid mit flüssigem Ammoniak in der in Abbildung 41 skizzierten Apparatur.

Abbildung 41 : Reaktionsapparatur für Umsetzungen in flüssigem Ammoniak



In das Reaktionsgefäß I werden ca. 200 mg $[Au(en)_2]Cl_3$ gebracht und die gesamte Apparatur am Hochvakuum gut getrocknet, bevor man über die Hähne A und B bei $-80^{\circ}C$ getrockneten Ammoniak in das Gefäß I einkondensiert. Das $[Au(en)_2]Cl_3$ verfärbt sich dabei gelblich-grün. Die Reaktionslösung wird 24 Stunden bei $-40^{\circ}C$ belassen und der Ammoniak anschließend über die Fritte nach II abdekantiert. Durch Umkondensieren von II nach I und erneutes Abdekantieren über die Fritte wäscht man noch

mehrmals mit flüssigem NH_3, um das Reaktionsprodukt von gebildetem NH_4Cl zu befreien. Nach dem Abziehen des Ammoniaks bei Raumtemperatur und Trocknen im Vakuum erhält man in (I) das $[Au(en)(en-H)]Cl_2$ als hellgelbe, kristalline Substanz.

$[Au(en)(en-H)]Cl_2$ (386,9)

Ber.: Au 50,91	Cl 18,33	N 14,48	C 12,42	H 3,88
Gef.: Au 51,32	Cl 19,02	N 14,24	C 12,61	H 3,87

3.1.2. Darstellung von $[Au(en_2-2H)]Cl$

In die trockene Reaktionsapparatur der Abb. 41 bringt man unter Feuchtigkeitsausschluß ca. 150 mg $[Au(en)_2]Cl_3$ (Gefäß I) und $NaNH_2$ (Gefäß II). Zur Entfernung letzter Feuchtigkeitsreste evakuiert man ungefähr 2 Stunden. Anschliessend wird trockenes Ammoniakgas bei ~ -70^oC über dem $NaNH_2$ kondensiert. Man dekantiert vom ungelösten Natriumamid über die Fritte in das Reaktionsgefäß I ab und beläßt das Reaktionsgemisch ~ 1 Stunde bei -40^oC. Das $[Au(en)_2]Cl_3$ verfärbt sich gelblich-grün. Durch Umkondensieren des NH_3 von I nach II und erneutes Abdekantieren der $NaNH_2$-Lösung von noch ungelöstem $NaNH_2$, wird frische Reaktionslösung nach I gebracht und wiederum ~ 1 Stunde bei -40^oC gehalten. Der Vorgang wird ungefähr 4-mal wiederholt. Danach dekantiert man die Lösung vom festen Reaktionsprodukt ab und wäscht mehrmals mit flüssigem NH_3 aus. Nach dem Abdampfen des Amminoak wird im Vakuum getrocknet. Das erhaltene $[Au(en_2-2H)]Cl$ ist gelb und kristallin sowie hygroskopisch. Es verpufft schwach beim Erhitzen.

$[Au(en_2-2H)]Cl$ (350,5)

Ber.: Au 56,20	Cl 10,12	N 15,99	C 13,71	H 3,99
Gef.: Au 55,81	Cl 10,64	N 15,02	C 12,90	H 3,79

3.1.3. Umsetzung des $[Au(en)_2]Cl_3$ mit $NaNH_2$ in flüssigem Ammoniak unter Druck bei Raumtemperatur

Als Reaktionsgefäß diente eine Glasampulle von 20 cm Länge und einem Innendurchmesser von 11 mm, die unter Feuchtigkeitsausschluß mit 35 mg (90 mmol) Natriumamid und 121 mg (29 mmol) $[Au(en)_2]Cl_3$ beschickt wurde. Nach dem Aufkondensieren von getrocknetem flüssigem Ammoniak (Flüssigkeitsspiegel bis ca. 2 cm über die Substanz) wurde abgeschmolzen und in einem Schutzrohr auf Raumtemperatur erwärmt. Es bildete sich ein orange-braunes, an der Luft hygroskopisches Pulver von röntgenamorphem Charakter, das sich beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzte.

3.2. Darstellung der Knallgoldproben

Vorgelegte Tetrachlorogoldsäure bekannten Goldgehaltes wurde mit unterschiedlichen stöchiometrischen Mengen einer 2n-Ammoniaklösung versetzt und die gebildeten Knallgoldniederschläge abgesaugt und stets mit der gleichen Menge H_2O (20 ml) ausgewaschen. Eine Probe wurde im Gegensatz hierzu bis zur chloridfreien Reaktion ausgewaschen. Die Niederschläge wurden 1 Woche im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Bei der Handhabung der getrockneten Knallgoldniederschläge sind geeignete Sicherheitsmaßnahmen zu treffen.

3.3. Darstellung der "Methyl"-Knallgoldproben

In eine Tetrachlorogoldsäurelösung (pH=1,4) wurden,unter pH-Kontrolle, Monomethylamindämpfe eingeleitet. Es fällt sofort ein gelbbrauner Niederschlag aus, der sich bei höheren pH-Werten rot-braun verfärbt. Bei pH=2 und pH=9 gefällte Proben wurden abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet.

3.4. Darstellung von $AuCl_3 \cdot NH(CH_3)_2$

Leitet man in Tetrachlorogoldsäurelösung Dimethylamindämpfe so entsteht zunächst ein gelber Niederschlag, der sich jedoch bei weiterem Einleiten von Amin wieder mit rotbrauner Farbe löst. Der zunächst ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und über P_2O_5 getrocknet.

$AuCl_3 \cdot NH(CH_3)_2$ (348,3)

Ber.:	Au 56,54	Cl 30,53	N 4,02	C 6,90	H 2,01
Gef.:	Au 56,10	Cl 29,82	N 4,51	C 6,33	H 2,23

3.5. Darstellung von $AuCl_3 \cdot NH(tert.-butyl)$

Zu einer Lösung von 1 g Tetrachlorogoldsäure in 10 ml Ether wurden langsam 0,75 ml tert.-Butylamin, in 5 ml Ether gelöst, zugetropft. Es fällt ein gelber in Wasser unlöslicher, in Ethanol jedoch löslicher Niederschlag aus. Nach dem Abfiltrieren wird mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$AuCl_3 \cdot NH_2(tert.-butyl)$ (376,4)

Ber.:	Cl 28,26	N 3,72	C 12,77	H 3,72
Gef.:	Cl 28,75	N 3,77	C 13,39	H 3,10

3.6. Darstellung von $[Au\{NH(iso-butyl)_2\}_4]Cl_3$ und dessen Umsetzung mit flüssigem Ammoniak zu $AuCl \cdot 2NH_3$

Darstellung:

Eine 10 %ige wässrige Tetrachlorogoldsäurelösung wird mit Na_2CO_3 bis ungefähr pH=8 versetzt und anschließend mit etwa dem gleichen Volumen an Diisobutylamin überschichtet. Die organische Phase färbt sich intensiv blau oder rot (durch eine geringfügige Zersetzung zu elementarem Gold, das kolloidal in Lösung bleibt). Nach dem Abtrennen im Scheidetrichter wird die organische Phase zur Trockene einrotiert. Der

Niederschlag wird mehrmals mit kaltem Ether gewaschen und die erhaltenen weißen Kristalle des Tetradiisobutylamingold(III)-chlorids aus CCl_4 umkristallisiert.

$[Au\{NH(isobutyl)_2\}_4]Cl_3$ (820,3)

Ber.:	Cl 12,97	N 6,83	C 46,85	H 9,34
Gef.:	Cl 13,50	N 6,42	C 46,37	H 9,08

Umsetzung mit flüssigem NH_3 zu $AuCl.2NH_3$

Zur Umsetzung fand die in Abb. 41 skizzierte Apparatur Verwendung. Das Reaktionsgefäß I wird mit Tetradiisobutylamingold(III)chlorid beschickt und am Hochvakuum getrocknet. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird dann trockenes NH_3-Gas bei $-75^{\circ}C$ aufkondensiert. Nach kurzer Reaktionszeit wird die überstehende Lösung in das Gefäß II abdekantiert, und das weiße Reaktionsprodukt mehrmals mit flüssigem NH_3 ausgewaschen. Nach dem Abdampfen des Ammoniak wird im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist identisch mit dem nach 3.1.4. dargestellten $AuCl \cdot 2NH_3$.

$AuCl \cdot 2NH_3$ (266,5)

Ber.: Au 73,91	Cl 13,30	N 10,51	H 2,27	
Gef.: Au 73,48	Cl 12,89	N 9,56	H 2,91	

3.7. Darstellung von $[H_2N(isobutyl)_2]^+[AuCl_4]^-$

Eine 10 %ige $HAuCl_4$-Lösung wird mit Diisobutylamin überschichtet. Beim Durchmischen färbt sich die organische Lösung intensiv blau, und in der wässrigen Phase fällt ein zitronengelber Niederschlag von $[H_2N(isobutyl)_2]^+[AuCl_4]^-$ aus, der abfiltriert, mit Wasser und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

$[H_2N(i\text{-}C_4H_9)_2]^+[AuCl_4]^-$ (469,0)

Ber.:	Cl 30,24	N 2,98	C 20,49	N 4,30
Gef.:	Cl 29,87	N 2,21	C 20,68	N 4,72

3.8. Umsetzung von $[Au\{(CH_3)_5\text{-dien}\}Cl]Cl_2$, $[Au(triphos)Cl]Cl_2$ und $K[Au(CN)_2Br_2]$ mit Ammoniak

Die Ausgangsprodukte wurden sowohl in der Apparatur der Abbildung 41 mit trockenem, flüssigem NH_3 als auch in wässrigem Milieu durch Einleiten von NH_3-Gas umgesetzt. Es konnten jedoch stets nur amorphe Reaktionsprodukte isoliert werden, die im Falle des $[Au\{(CH_3)_5\text{-dien}\}Cl]Cl_2$ und des $[Au(triphos)Cl]Cl_2$ zur explosiven Zersetzung neigten und anhand von IR-Spektren als Knallgold identifiziert werden konnten.

Im Falle des $K[Au(CN)_2Br_2]$ trat bei einer mit NH_4F gesättigten Lösung beim vorsichtigen Einleiten von NH_3-Gas zwar zunächst eine Entfärbung ein, aber auch durch sehr vorsichtiges Einengen konnte immer nur ein polymerer gelber Festkörper erhalten werden. Eine Verbindung $[Au(CN)_2(NH_3)_2]Br$ konnte dagegen nicht isoliert werden.

3.9. Darstellung von $[(CH_3)_2AuNH_2]_4$

Die Reaktionsapparatur der Abb. 41 wird mehrfach evakuiert und mit Argon gespült. In das Reaktionsgefäß II werden ein Platinnetz als Katalysator sowie unter Petrolether abgewogenes, blankes Kalium gebracht. Man zieht den Petrolether ab, spült mit Argon und gibt unter Feuchtigkeitsausschluß Dimethylgoldjodid, $(CH_3)_2Au(I)$, in das Gefäß I. Auf das vorgekühlte $(CH_3)_2Au(I)$ wird nun trockenes NH_3 aufkondensiert. Danach auch auf das Kalium im Reaktionsgefäß II, wobei sich eine tiefblaue Lösung bildet, die sich nach ~ 15 Minuten entfärbt. Versetzt man nun die Lösung in I mit der Kaliumamidlösung aus II, so fällt sofort ein flockiger weißer Niederschlag aus. Dieser wird mehrfach mit flüssigem NH_3 gewaschen und nach dem Abdampfen des Ammoniak im Vakuum getrocknet.

Ansatz: 0,233 g (0,658 mmol) $(CH_3)_2Au(I)$, 0,048 g (1,23 mmol) K

$[(CH_3)_2Au(NH_2)]_4$ (972,2)

Ber.: N 5,76 C 9,88 H 3,32
Gef.: N 6,32 C 10,51 H 3,04

Molmasse (FD-Massenspektrum): 973

3.10. Darstellung von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$

Eine wässrige $HAuCl_4$-Lösung wird mit konz. HCl versetzt und anschließend vorsichtig Pyridin eingetropft. Es entsteht sofort ein zitronengelber Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser und Ether gewaschen wird.

$[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ (418,8)

Ber.: Au 47,03 Cl 33,85 N 3,34 C 14,33 H 1,44
Gef.: Au 46,69 Cl 32,97 N 3,19 C 13,94 H 1,38

3.11. Darstellung von $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$

Goldtrichlorid, $AuCl_3$, oder die Additionsverbindung, $AuCl_3 \cdot py$, wird in feuchtem Pyridin gelöst. Nach dem Einengen dieser Lösung verbleibt das $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ als gelbes Pulver.

$[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (479,5)

Ber.: Au 41,07 Cl 22,18 N 5,84 C 25,05 H 2,52
Gef.: Au 40,85 Cl 21,94 N 5,90 C 24,84 H 2,71

3.12. Darstellung von $AuCl_2 \cdot py$

Unter Feuchtigkeitsausschluß werden in der Wärme 0,494 g (1,09 mmol) $AuCl_2 \cdot SR_2$ (R=Benzyl) in 5 ml Chloroform gelöst. Unter Rühren tropft man anschließend 3 ml trockenes Pyridin zu. Es bildet sich ein feiner Niederschlag. Die Fällung wird durch die Zugabe von 30 ml trockenem Ether, in einem Guß, vervollständigt. Der grünlich-gelbe Niederschlag wird abgesaugt,

mit trockenem Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$AuCl_2 \cdot py$ (347,0)

Ber.: Au 56,76	Cl 20,44	N 4,04	C 17,31	H 1,45
Gef.: Au 56,38	Cl 21,05	N 3,94	C 17,20	H 1,44

3.13. Darstellung von AuCl•py (= $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$) [28]

Ungefähr 1 g Gold(I)dibenzylsulfinchlorid werden in 30 ml trockenem Ethanol suspendiert und die Lösung während der Pyridinzugabe (20-25 ml) vorsichtig auf 50°C erwärmt. Es wird noch einige Minuten bei 50°C gerührt und danach die klare Reaktionslösung im Eisbad abgekühlt. Den ausgefallenen weißen Niederschlag filtriert man ab und wäscht ihn in Chloroform und Ether aus. Aus der Mutterlauge kann beim Aufbewahren in der Kälte weiteres Produkt und bis zu 1 mm große Einkristalle gewonnen werden. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit des AuCl•py ist es ratsam die Reaktion unter Lichtausschluß durchzuführen.

AuCl•py (311,5)

Ber.: Au 63,23	Cl 11,38	N 4,5	C 19,28	H 1,62
Gef.: Au 63,51	Cl 11,64	N 4,21	C 18,33	H 1,45

3.14. Darstellung der Gold(I)chlorid-Ammoniakate $AuCl \cdot xNH_3$

Auf AuCl•py wird in der Reaktionsapparatur der Abb. 41 bei -80°C Ammoniakgas kondensiert und die Reaktionslösung ungefähr 2 Stunden bei -40°C belassen, bevor man das Reaktionsprodukt einmal mit NH_3 auswäscht. Nach dem langsamen Abdampfen des Ammoniak verbleibt $AuCl \cdot 2NH_3$ als weißes Pulver.

Kristalle eines höheren Gold(I)chlorid-Ammoniakats, $AuCl \cdot xNH_3$ (x=6,12?) werden durch die Umsetzung des AuCl•py mit Ammoniak unter Druck erhalten. Auf ~ 0,1 g AuCl•py wird in einer Glasampulle (Länge 22 cm, Innendurchmesser 8 mm)

NH_3-Gas kondensiert (Füllgrad ~ 1/8), die Ampulle abgeschmolzen und in einem Schutzrohr unter Lichtausschluß einige Tage bei Raumtemperatur belassen. In der Mitte der Ampulle bilden sich bis zu 5 mm lange,klare, farblose Kristallnadeln, die beim Abdampfen des NH_3 jedoch unter Ammoniakabgabe verwittern. Es verbleibt pulverförmiges $AuCl \cdot 2NH_3$.

$AuCl \cdot 2NH_3$ (266,5)

Ber.:	Au 73,91	Cl 13,30	N 10,51	H 2,27
Gef.:	Au 73,76	Cl 13,02	N 9,96	H 2,01

4. Kristallisationsversuche in Gelen [28,30]

Alle Kristallisationsversuche in Gelen wurden in frisch zubereiteten Silikatgelen als Reaktionsmedium durchgeführt. Ausgangsmaterial zur Bereitung der Silikatgele war Wasserglas, das uns in freundlicher Weise von der Firma HENKEL überlassen wurde. Durch Verdünnen mit Wasser auf eine Dichte von 1,06 g/cm^3 wurde eine Stammlösung erzeugt. Durch Mischen der Stammlösung mit 1 molaren Säuren ist es möglich Kieselgele mit pH-Werten zwischen 3 und 9,5 herzustellen. Außerhalb dieses pH-Bereichs tritt keine Gelierung mehr ein. Vor der Gelierung ist es möglich eine gewünschte Reaktionskomponente in homogener Weise in das Gel zu inkorporieren.
Als Reaktionsgefäße dienen einfache Reagenzgläser oder U-Rohre, in denen man die eingestellte Wasserglaslösung gelieren läßt. Anschließend wird vorsichtig mit den gewünschten Reaktionslösungen überschichtet.

4.1. Versuche zur Darstellung kristallinen Knallgoldes

Um kristallines Knallgold durch Fällung in Kieselgelen zu erhalten wurden folgende Variationen angewandt:

- -unterschiedliche Dichte des Gels
- -unterschiedliche Konzentration der Fällungskomponenten
- -unterschiedliche pH-Werte des Gels
- -Anwendung von homogener und heterogener Keimbildung
- -Diffusion von gasförmigem NH_3 in das goldhaltige Gel in einem Doppelbombenrohr
- -beide Fällungskomponenten diffundieren in einem U-Rohr gegeneinander ins Gel

Bei keinem der Versuche wurde eine kristalline Knallgoldfällung beobachtet. Wenn es zu einer Fällung kam, so war der Niederschlag stets flockig-amorph und undurchsichtig.

In Tabelle 30 sind die durchgeführten Versuche aufgelistet.

Verwendet wurde:

Wasserglaslösung der Dichte 1,06 g/cm^3 (WG), 1m HCl, wässrige $HAuCl_4$-Lösungen.

Tabelle 30 : Versuche zur Darstellung kristallinen Knallgoldes in Kieselgel

Versuch Nr.	Gel	Gel-pH	geliert nach überschichtet	überschichtet mit
1	10 ml WG 5 ml 1m HCl im Reagenzglas werden 1,5 ml 10 % $HAuCl_4$ vorgelegt, Gel zugegeben, nicht geschüttelt.	8 ohne $HAuCl_4$	1 min ------ 24 h	4 ml 0,2 m NH_3
2	7 ml WG 3 ml 1m HCl 5 ml 2% $HAuCl_4$	6,5 ohne 1,5 mit $HAuCl_4$	----	4 ml 0,2 m NH_3
3	7 ml WG 3 ml 1m HCl 5 ml 2% $HAuCl_4$	7,5 ohne $HAuCl_4$	8 min ------ 24 h	4 ml 0,2 m NH_3
4	7 ml WG 2,5 ml 1m HCl 5 ml 2% $HAuCl_4$	8,0 ohne $HAuCl_4$	15 min ------- 24 h	4 ml 0,2 m NH_3
5	10 ml WG 6 ml 1m HCl 1,5 ml 10% $HAuCl_4$	6,0 ohne $HAuCl_4$	5 min ------ 24 h	4 ml 0,2 m NH_3
6	10 ml WG 6 ml 1m HCl 1,5 ml 10% $HAuCl_4$	9,0 ohne $HAuCl_4$	10 min ------- 24 h	4 ml 0,2 m NH_3
7	10 ml WG 5 ml 1m HCl 5 ml 2% $HAuCl_4$ ergibt farbloses Gel!	8,0 ohne $HAuCl_4$	8 min ------ 24 h	4 ml 0,2 m NH_3

Fortsetzung Tabelle 30 :

Versuch Nr.	Gel	Gel-pH	geliert nach / überschichtet	überschichtet mit
8	10 ml WG 5 ml 1m HCl 5 ml 2% $HAuCl_4$	6 ohne $HAuCl_4$	5 min --- 24 h	4 ml 0,2 m NH_3
9	10 ml WG 5 ml 1m HCl 1,5 ml 10% $HAuCl_4$ AuOCl-Impfkrist. werden an einem Glasfaden ins Gel inkorporiert.	6,5	3 min --- 24 h	5 ml 0,2 m NH_3
10	10 ml WG 4 ml 1m HCl 1,5 ml 10% $HAuCl_4$	9	7 min --- 24 h	5 ml 0,2 m NH_3
11	10 ml WG 4,5 ml 1m HCl 1,5 ml 10 % $HAuCl_4$ eine Spatelspitze SiO_2 wird kurz vor dem Gelieren in der Lösung verteilt.	8	5 min --- 24 h	5 ml o,2 m NH_3
12	15 ml WG 7 ml 1m HCl 5 ml 2% $HAuCl_4$ in einen Schenkel des Doppelbomben-rohres eingefüllt (2x25 cm lang, 7 cm langes Verbindungs-rohr, Innen Ø 0,8 cm, Wand 0,2 cm)	7	3 min --- 24 h	In den zweiten Schenkel des Doppelbomben-rohres wird ca. 0,5 cm hoch NH_3 einkondensiert.

Fortsetzung Tabelle 30 :

Versuch Nr.	Gel	Gel-pH	geliert nach / überschichtet	überschichtet mit
13	75 ml WG 31 ml 1m HCl in U-Rohr gefüllt	8,5	2 min --- 3 h	Auf der einen Seite mit 5 ml 3 % $HAuCl_4$, auf der anderen mit 7 ml 1m NH_3 überschichtet.
14	50 ml WG 10 ml H_2O 23 ml 1m HCl in U-Rohr gefüllt	9	5 min --- 3 h	5 ml $HAuCl_4$ mit $NaHCO_3$ auf pH 4,5 gestellt bzw. 7 ml 1 m NH_3
15	10 ml WG 5 ml 1m HCl 5 ml o,2m NH_3	9	5 min --- 2 h	4 ml 3% $HAuCl_4$
16	10 ml WG 5 ml 1m HCl 4 ml 1m NH_3	10	15 min --- 2 h	3 mm Gel ohne Zusatz, pH 8,5 darüber 4 ml 3% $HAuCl_4$
17	10 ml WG 5 ml 1m HCl 2 ml 1m NH_3	9	5 min --- 2 h	4 ml 3% $HAuCl_4$
18	10 ml WG 5 ml 1m HCl 3 ml 0,2m NH_3	8	3 min --- 2 h	4 ml 3% $HAuCl_4$

4.2. Züchtung von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$-Einkristallen in Kieselgelen

Zur Herstellung des Gels wurde

Wasserglaslösung (Dichte 1,06 g/cm^3),
1 m HCl und
10 %ige wässrige Lösung von $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$

verwendet.
Die Wasserglaslösung wird in einem kleinen Becherglas tropfenweise mit 1 m HCl und einer Reaktionskomponente versetzt (Magnetrührer). Der pH-Wert der zu gelierenden Lösung wird mit MERCK-Teststäbchen Alkalit bzw. Acilit gemessen. Zum Gelieren füllt man die Lösung in ein Reagenzglas (16 x 160 mm), das mit einem Gummistopfen verschlossen wird.

In Tabelle 31 sind die durchgeführten Versuche zusammengefaßt. Die Versuche Nr. 1, 2 und 3 lieferten brauchbare Einkristalle. Zur Strukturbestimmung fand ein Kristall aus Versuch Nr. 1 Verwendung.

Tabelle 31 : Versuche zur Züchtung von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$-Einkristallen in Kieselgelen

Versuch Nr.	Gel	Gel-pH	geliert nach / überschichtet	überschichtet mit	Ergebnis
1	15 ml WG (Wasserglas) 0,5 ml Pyridin 13 ml 1m HCl	5,5	2 min --- 4 h	5 ml 2 % $HAuCl_4$	Viele klare, gelbe Kristalle nur in der überstehenden Lösung, nicht aber im Gel! Nach 5 Wochen Kristalle bis 4 mm Länge, $HAuCl_4$-Lsg. ist entfärbt.
2	10 ml WG 2 ml 10% $HAuCl_4$ 5 ml 1m HCl	6	2 min --- 5 h	3 ml 1m py·HCl	Gelbe Blättchen bis 2 mm, sowie viele Hunderte von Spiralen, Ø: 0,1 bis 3 mm. Die größeren Spiralen befinden sich weiter unten im Gel.
3	10 ml WG 5 ml H_2O 2 ml 10% $HAuCl_4$ 7 ml 1m HCl Die Lösung wird geteilt und ergibt Nr. 3 und 4	5	2 h --- 5 h	3 ml 1m py·HCl pH 1	Gelbe, klare Kristallnadeln, max Ø: 1mm, bis 15 mm Länge, sowie kleinere d.-gelbe, verzweigte Kristallnadeln bis 10 mm Länge.

Fortsetzung Tabelle 31 :

Versuch Nr.	Gel	Gel-pH	geliert nach überschichtet	überschichtet mit	Ergebnis
4	siehe Nr. 3	5	2 h ---- 5 h	5 ml 0,2m py·HCl pH 1,5	Dichte, feine Kristallnadeln Dicke ca. 0,1 mm, sowie stark verzweigte Kristalläste.
5	10 ml WG 2 ml 10% $HAuCl_4$ 7 ml 1m HCl	4,5	2 h ---- 5 h	5 ml 0,2m py·HCl pH 1,5	Stark gefiederte Kristalläste. Als Einkristalle wahrscheinlich nicht zu gebrauchen.
6	10 ml WG 5 ml H_2O 2 ml 10% $HAuCl_4$ 7 ml 1m HCl	5	2 h ---- 28 d	3 ml 0,2m py·HCl pH 1,5	Siehe Nr. 5

WG ≙ Wasserglas (1,06 g/cm^3)

4.3. Züchtung von $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$-Einkristallen in Kieselgelen

Perfekte Einkristalle werden ausgehend von $AuCl_2 \cdot py$ durch Reaktion mit Pyridin in Kieselgel als Reaktionsmedium erhalten.

10 ml Wasserglaslösung (1,06 g/cm^3) werden unter Rühren mit ca. 5 ml 1m HCl versetzt bis ein pH-Wert von 9 erreicht ist. Die Lösung gibt man in ein Reagenzglas (16 x 160 mm) und läßt sie gelieren (2 min). Nach einer halben Stunde wird das Gel mit 1 ml einer konzentrierten Lösung von $AuCl_2 \cdot py$ in Pyridin überschichtet und das Reagenzglas mit einem Stopfen verschlossen. Nach 2 Stunden bilden sich in der überstehenden Lösung hellgelbe, klare Kristalle, die nach 4 Stunden entnommen werden. Läßt man die Kristalle über Nacht im Reagenzglas, so wachsen sie nicht weiter, sondern lösen sich wieder auf.

5. Physikalisch chemische Untersuchungen

5.1. IR-, FIR-, Raman-, UV- und Massenspektren

Zur Aufnahme der IR-Spektren im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} diente ein PERKIN-ELMER-Gitterspektralphotometer, Modell 597. Die IR-Spektren der Knallgoldproben wurden mit dem Fourier-Spektrometer IFS- 114c der Firma BRUKER gemessen. Von den Substanzen wurden KBr- oder CsCl-Presslinge bereitet.

Die FIR-Spektren im Bereich von 650 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} wurden mit dem Fourier-Spektrometer IFS - 114c der Firma BRUKER aufgenommen. Die Substanzenzubereitung erfolgte hierfür in Form von Polyethylen-Presslingen.

Das Raman-Spektrum von $[Au(en)_2]Cl_3$ wurde mit einem CODERG-Spektralphotometer, Modell PH1, mit SPECTRA PHYSICS Argon-Laser (Erregerlinie: 514,5 mm, 700 mW) vermessen.

Zur Messung der Absorptionsspektren fand das UV/VIS/NIR-Spektralphotometer ACTA M VII der Firma BECKMAN Verwendung. Die Registrierung der Spektren in Abbildung 4 (S. 11) mußte aus technischen Gründen mit einem anderen Spektralphotometer (BECKMAN DK 2A) erfolgen. Damit erklärt sich die geringfügige Abweichung der Bandenmaxima im Vergleich zu den Spektren in Abb. 2 und 3 (S. 8 und 10).

Das Felddesorptions-Massenspektrum (FD-Massenspektrum) von $[(CH_3)_2AuNH_2]_4$ wurde mit einem Spektrometer 711 A VARIAN MAT (Emitorfaden : Kohlenstoffkristalle aus Benzonitril Entladungsplasma gezogen, Feldstärke: einige KV/cm) registriert.

5.2. GUINIER-Röntgendiagramme

Die Aufnahme der Pulverdiagramme erfolgte mit einer GUINIER-Kamera, Modell FR 522, der Firma ENRAF-NONIUS ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung λ = 154,050 pm, Quarzmonochromator). Nicht luftempfindliche Präparate wurden auf Tesafilm als Träger aufgebracht. Bestand der Verdacht auf eine Zersetzung an feuchter Luft, so wurden die fein verriebenen Proben unter Feuchtigkeitsausschluß in dünne Glaskapillaren von 0,3 mm Durchmesser abgefüllt und unter Schutzgas abgeschmolzen. Zur Anfertigung der Aufnahme des $AuCl \cdot xNH_3$ (x = 6 oder 12?) wurde $AuCl.2NH_3$ in eine Glaskapillare von 0,3 mm Durchmesser gebracht und diese nach dem Aufkondensieren von trockenem Ammoniak abgeschmolzen. Alle im folgenden tabellierten Röntgendiagramme wurden bei Ramtemperatur angefertigt.

Die Hochtemperatur- bzw. Tieftemperatur-GUINIER-Aufnahmen wurden mit einer GUINIER-LENNE-Kamera bzw. einer GUINIER-SIMON-Kamera (beide Firma ENRAF-NONIUS) erhalten.

In den Tabellen 32 bis 38 sind die geschätzten Intensitäten I_o, die beobachteten Beugungswinkel 2θ und die berechneten $\sin^2\theta_{obs.}$-Werte der einzelnen Verbindungen angeführt. Zusätzlich sind in den Tabellen 32,35 u. 37 die aus den verfeinerten Gitterkonstanten berechneten $\sin^2\theta_{cal.}$-Werte angegeben. Die zur Verfeinerung benutzten Beugungslinien sind mit * markiert.

Tabelle 32 : Indizierung und beobachtete $\sin^2\theta$-Werte für $[Au(en)_2]Cl_3$ im Bereich bis $2\theta = 50^\circ$. Den berechneten $\sin^2\theta$-Werten liegen die Gitterkonstanten a = 2119,5 pm, b = 1175,4 pm, c = 938,8 pm und $\beta = 109{,}78^\circ$.

hkl	I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.}$	$\sin^2\theta_{cal.}$	
210	60	11,48	.01000	.01026	*
310				.01772	
201	100	15,26	.01763	.01813	
020				.01718	
220	80	17,46	.02304	.02314	*
400	60	17,84	.02404	.02386	
12-1				.02399	
021	60	18,13	.02482	.02478	*
311	60	20,73	.03237	.03216	*
41-2				.04033	
401	18	23,12	.04016	.04058	
130				.04014	
50-2				.04491	
411				.04488	
230	15	24,34	.04444	.04461	
22-2				.04444	
12-2				.04452	
202	15	24,69	.04571	.04549	
13-1				.04546	
031	24	24,96	.04670	.04625	*
60-2				.05675	
501	50	27,56	.05674	.05628	
231				.05678	
610				.05799	
421	3	27,76	.05755	.05776	
302				.05751	

Fortsetzung Tabelle 32 :

hkl	I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.}$	$\sin^2\theta_{cal.}$	
52-2	90	28,84	.06201	.06208	
312				.06180	
31-3				.06563	
23-2	22	29,76	.06594	.06591	
13-2				.06599	
11-3	22	30,06	.06725	.06737	•
33-2				.06881	
040	4	30,33	.06843	.06871	
003				.06842	
00-3				.06842	
70-2	20	31,04	.07160	.07159	
50-3				.07152	
53-1				.07214	
402	3	31,20	.07232	.07251	
013				.07271	
01-3				.07271	
32-3				.07851	
24-1	30	32,48	.07821	.07772	
22-3				.07789	
34-1	12	33,48	.08296	.08290	•
241	17	34,31	.08700	.08684	•
203	20	34,52	.08804	.08806	•
720				.09026	
502	17	34,92	.09002	.09049	
422				.08968	
630				.09234	
621	15	35,40	.09244	.09215	
440				.09257	
213				.09235	

Fortsetzung Tabelle 32 :

hkl	I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.}$	$\sin^2\theta_{cal.}$	
123	12	35,75	.09421	.09393	•
701				.09664	
341	22	36,21	.09657	.09657	
332				.09616	
810				.09975	
23-3	19	36,77	.09948	.09936	
042				.09912	
04-2				.09912	
73-1	5	37,42	.10290	.10338	•
730				.11173	
72-3	20	38,97	.11126	.11082	
602				.11145	
432				.11115	
242				.11420	
15-1	19	39,57	.11458	.11417	
051				.11496	
05-1				.11496	
64-1	6	39,95	.11670	.11633	
25-1				.11637	
640	15	40,92	.12219	.12240	•
811				.12558	
64-2				.12546	
61-4	13	41,45	.12523	.12493	
541				.12499	
32-4				.12489	
251				.12548	
82-3				.12636	
811				.12558	
42-4	15	41,58	.12599	.12621	
342				.12622	
014				.12593	
01-4				.12593	

Fortsetzung Tabelle 32 :

hkl	I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.}$	$\sin^2\theta_{cal.}$
83-2	3	41,91	.12790	.12805
45-1				.12971
34-3	10	42,22	.12971	.13004
24-3				.12942
74-1	16	42,85	.13343	.13344
44-3				.13364
731				.13529
71-4				.13520
351	17	43,08	.13480	.13522
25-2				.13462
15-2				.13470
35-2				.13752
052				.13777
05-2	12	43,50	.13731	.13777
043				.13713
04-3				.13713
740	12	44,30	.14215	.14179
641				.14368
45-2	16	44,51	.14344	.14340
152				.14382
33-4	16	44,97	.14626	.14636
204				.14583
83-3				.14783
72-4				.14808
451	8	45,22	.14781	.14794
43-4				.14768
23-4				.14802
64-3	8	45,47	.14936	.14980
124				.14942
160	12	46,47	.15563	.15609

Fortsetzung Tabelle 32 :

hkl	I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.}$	$\sin^2\theta_{cal.}$
243	4	46,57	.15627	.15677
160				.15609
831				.15994
63-4	16	47,10	.15964	.15928
542				.15920
650	16	47,28	.16079	.16105
260				.16056
802				.16233
74-3				.16235
304	8	47,56	.16259	.16241
224				.16301
061				.16220
06-1				.16220
343	3	48,86	.17105	.17106
134				.17089
75-1	30	49,01	.17204	.17209
45-3				.17229

Tabelle 33 : GUINIER-Aufnahme von $[Au(en)(en-H)]Cl_2$

I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.} \cdot 10^4$	I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.} \cdot 10^4$
100	11,27	96,4	12	29,31	640,1
3	11,55	101,2	4	29,88	664,6
3	14,37	156,4	20	30,11	674,7
40	15,18	174,5	6	31,11	719,1
3	15,35	178,4	6	31,46	735,0
40	16,60	208,4	10	31,83	751,9
3	17,55	232,7	8	32,49	782,6
40	17,92	242,6	8	33,07	810,0
3	18,20	250,1	10	33,53	832,0
15	19,24	279,3	8	34,10	859,7
30	19,61	290,0	17	34,32	870,5
8	19,89	298,3	8	35,89	949,3
20	20,91	329,3	8	36,19	964,7
60	22,56	382,6	8	36,44	977,6
20	24,60	453,8	12	37,20	1017,4
50	25,20	475,9	8	37,70	1043,9
10	25,86	500,7	3	37,83	1050,8
3	26,15	511,8	9	38,25	1073,4
80	26,33	518,7	8	38,54	1089,1
8	26,94	542,6	7	38,81	1103,9
8	27,01	545,4	10	39,48	1140,8
8	27,51	565,3	8	40,38	1191,2
3	28,64	611,8	8	40,70	1209,3
9	28,89	622,3	8	41,16	1235,6
5	29,15	633,3	13	41,31	1244,3

Tabelle 34 : GUINIER-Aufnahme von $[Au(en_2\text{-}2H)]Cl$

I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.}\cdot 10^4$	I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.}\cdot 10^4$
100	11,39	98,5	8	29,66	655,1
30	16,17	197,8	8	30,99	713,7
90	17,28	225,7	10	32,79^d	796,7
25	17,56	233,0	10	33,21^d	816,7
30	19,67	291,8	12	34,45	876,9
25	21,74	355,6	12	34,93	900,7
50	21,85	359,2	10	35,60	934,5
20	22,80	390,7	12	37,07	1010,5
18	23,35	409,5	5	39,94	1166,4
20	27,17	551,7	14	40,48	1196,8
25	28,88	621,8			

d = besonders diffuse Reflexe

Tabelle 35 : Indizierung und beobachtete $\sin^2\theta$-Werte für $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ im Bereich niedrigerer Beugungswinkel. Den berechneten $\sin^2\theta_{obs.}$-Werten liegen die verfeinerten Gitterkonstanten a = 1088,5(3) pm, b = 1149,0(3) pm, c = 401,5(2) pm, β = 101,1(6)° sowie die Auslöschungsbedingungen h+k = 2n für ein C-zentriertes Gitter zugrunde.

hkl	I_o	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ obs.	cal.	hkl	I_o	2 θ	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ obs.	cal.
110	100	11,29	96,8	96,9*	$\bar{3}11$	5	31,41	732,3	732,7 *
020	25	15,43	180,2	179,7*	$\bar{1}31$	5	32,48	782,1	784,4 *
200	25	16,61	208,6	208,0*	330	20	34,35	872,0	872,4 *
001	35	22,55	382,3	382,2*	240	15	35,47	927,9	927,0 *
220	35	22,72	380,0	387,7*	420	10	37,08	1011,0	1011,7 *
$\bar{1}10$	50	23,81	425,6	424,9*	311	5	37,97	1058,3	1058,1 *
130	10	24,68	456,7	456,4*	$\bar{3}31$	18	38,59	1091,9	1091,8 *
$\bar{2}01$	5	25,35	481,5	481,7*	$\bar{4}21$	20	40,11	1176,0	1176,8
310	5	26,18	512,9	512,9*	$\bar{2}41$	15	40,53	1199,7	1200,6
111	50	26,70	533,1	533,5*	331	10	44,28	1420,3	1417,5
021	5	27,44	562,5	562,0*	241				1417,8
$\bar{2}21$	18	29,82	662,0	661,4*	$\bar{5}11$	5	44,87	1456,5	1455,7
201	5	30,66	699,0	698,8*	002	10	45,99	1526,1	1529,0
					440	5	46,41	1552,5	1551,0

Tabelle 36 : GUINIER-Aufnahme von $AuCl_2 \cdot py$

I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.} \cdot 10^4$	I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.} \cdot 10^4$
93	12,15	112,0	5	30,72	701,6
85	14,76	164,9	5	32,58	786,7
85	15,75	187,6	40	32,95	804,1
20	21,60	351,1	10	35,21	914,5
60	22,16	369,3	15	36,47	978,8
100	24,79	460,6	5	37,51	1033,9
25	24,87	463,5	15	38,18	1069,7
30	26,67	531,7	5	38,53	1088,6
45	27,21	553,1	10	39,41	1136,9
5	28,29	597,3	5	40,58	1202,4
10	29,96	668,1			

Tabelle 37 : Indizierung und beobachtete $\sin^2\theta$-Werte der ersten 20 Reflexe für AuCl.py ($\triangleq [Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$). Den berechneten $\sin^2\theta$-Werten liegen die Gitterkonstanten a = 1457,9 pm, b = 1324,2 pm, c = 1527,0 pm, β = 117,6° und die Auslöschungsregeln der Raumgruppe C2/c zugrunde.

h k l	I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.} \cdot 10^4$	$\sin^2\theta_{cal.} \cdot 10^4$
1 1 0		9,48	68,3	69,1
1 1-1				70,5
0 0 2	50	12,87	125,6	128,6
1 1 1				132,0
0 2 0				135,3
1 1-2	100	13,56	139,4	136,2
2 0 0				141,0
0 2-2	95	13,82	144,7	146,7
0 2 1	10	14,79	165,7	167,5

Fortsetzung Tabelle 37 :

h k l	I_o	2θ	$\sin^2\theta_{obs.} \cdot 10^4$	$\sin^2\theta_{cal.} \cdot 10^4$
2 2-1	5	17,89	241,8	247,1
1 1 2	10	18,54	259,5	259,1
0 2 2				263,9
2 2 0	20	19,07	274,4	276,4
2 2-2	15	19,26	279,8	282,0
3 1-1	10	19,68	292,1	291,1
3 1-2				295,3
1 3 0	20	21,15	336,8	339,8
1 3-1				341,2
2 0 2	10	23,06	399,5	392,5
1 3 1				402,6
0 2 3	20	23,89	428,4	424,6
4 0-2	80	24,32	443,7	446,9
3 1-4	15	25,96	504,5	496,6
2 2 2	10	26,61	529,6	527,9
1 3 2				529,8
1 3-3	10	26,80	537,1	536,8
0 4 0				541,3
4 0 0				564,2
3 3-1	10	27,42	561,7	561,8
3 3-2				566,0
0 4 1				573,5
4 2-2		27,84	578,7	582,2
-4 0 4				586,7
3 3 0		29,05	629,0	621,8
3 3-3				634,5

Tabelle 38 : GUINIER-Aufnahme von $AuCl_2 \cdot 2NH_3$

I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.} \cdot 10^4$	I_o	2 θ	$\sin^2\theta_{obs.} \cdot 10^4$
10	11,34	97,6	12	39,66	1150,8
20	12,12	111,4	10	40,36	1190,0
100	13,81	144,5	10	40,56	1201,4
10	14,34	155,8	12	41,36	1247,1
30	15,25	176,1	25	42,05	1287,2
30	16,25	199,8	15	44,5	1433,7
15	17,49	231,2	5	46,29	1545,0
25	20,93	329,9	10	46,69	1570,3
50	24,51	450,6	28	46,89	1583,0
70	25,76	496,9	15	48,44	1683,0
40	27,05	546,9	15	48,84	1709,2
18	28,99	626,5	5	49,59	1758,7
25	29,39	643,5	25	50,39	1812,2
20	29,84	662,9	10	50,64	1829,0
20	30,14	676,0	10	53,58	2031,5
5	31,19	722,7	5	54,33	2084,4
10	32,33	775,1	5	55,88	2195,4
10	32,68	791,5	15	57,03	2279,0
10	34,72	890,3	12	60,27	2520,4
20	34,85	896,7	5	61,12	2585,1
15	36,72	992,2	5	61,87	2642,6
70	37,07	1010,5	5	63,02	2731,6
40	37,52	1034,3	18	63,77	2790,1
15	38,11	1065,9	8	64,67	2860,8
15	39,11	1120,3	5	66,67	3019,9

5.3. Röntgenographische Untersuchung an Einkristallen

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden die Einkristalle mit Raupenleim (Firma HOECHST) oder Zapponlack in Glaskapillaren mit 0,1 mm bzw. 0,3 mm Durchmesser festgeklebt und eingeschmolzen.

Die Anfertigung der Einkristallaufnahmen erfolgte mit BUERGER-Kameras der Firmen ENRAF-NONIUS und HUBER, sowie mit einer WEISSENBERG-Kamera der Firma ENRAF-NONIUS.

Pulveraufnahmen von Einkristallen wurden mit einer GANDOLFI-Kamera erhalten.

Zur Vermessung der Reflexintensitäten diente ein automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS. Die Messungen erfolgten unter Verwendung eines Graphitmonochromators und $Mo_{K\alpha}$-Strahlung.

6. F_o-F_c-Tabellen der Verbindungen $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$, $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ und $AuCl \cdot py$

In den Tabellen 39 bis 41 sind die aus den Reflexintensitäten gewonnenen Strukturfaktoren F_o der Verbindungen $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ (Tab. 39), $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ (Tab. 40) und $AuCl \cdot py$ (Tab. 41) den berechneten Werten F_c gegenübergestellt. Den einzelnen Berechnungen liegen die Strukturparameter aus den Tab. 14a und 14b für $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$, den Tabellen 19 und 20 für $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ bzw. aus den Tabellen 23 und 24 für das $AuCl \cdot py$ sowie die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN [100] zugrunde.

Tabelle 39 : F_o/F_c-Werte von $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR HAUCL4*PY

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	C	154	150	6	4	C	55	57	12	8	C	24	24	7	13	0	31	31	-2	0	1	73	70
4	0	C	34	35	8	4	0	53	53	14	8	C	18	21	9	13	0	20	22	0	0	1	185	184
6	0	0	129	122	10	4	0	71	70	16	8	C	24	10	11	13	0	17	13	2	0	1	99	97
8	0	0	99	93	12	4	0	36	36	1	9	0	62	60	13	13	0	24	12	4	0	1	44	42
10	0	C	32	28	14	4	C	21	15	3	9	0	64	65	0	14	0	45	47	6	0	1	106	103
12	0	C	31	32	16	4	C	14	16	5	9	C	62	63	2	14	0	30	29	8	0	1	91	88
14	0	0	33	34	1	5	0	115	108	7	9	0	45	47	6	14	0	29	31	10	0	1	30	33
16	0	0	15	16	3	5	0	139	135	9	9	0	35	34	8	14	0	26	27	14	0	1	23	27
3	1	C	76	71	5	5	C	92	91	11	9	0	25	29	10	14	0	12	12	-15	1	1	27	24
5	1	C	116	110	7	5	C	52	51	13	9	C	27	21	12	14	0	14	11	-13	1	1	41	40
7	1	0	123	117	9	5	C	51	51	15	9	C	22	12	1	15	0	35	34	-11	1	1	33	34
9	1	0	58	58	11	5	0	39	40	0	10	0	47	43	3	15	0	14	19	-9	1	1	51	49
11	1	0	31	35	13	5	0	23	24	2	10	0	71	68	5	15	0	20	23	-7	1	1	106	110
13	1	C	39	37	15	5	C	11	18	4	10	0	75	73	7	15	0	21	25	-5	1	1	94	99
15	1	C	25	23	0	6	C	143	135	6	10	C	35	34	9	15	0	23	13	-3	1	1	54	58
17	1	0	19	10	2	6	0	88	86	8	10	0	25	27	0	16	0	28	24	-1	1	1	172	179
0	2	0	163	155	4	6	0	55	55	10	10	C	31	35	2	16	0	21	22	1	1	1	224	220
2	2	C	140	140	6	6	C	85	83	12	10	0	24	22	4	16	0	17	20	3	1	1	96	93
4	2	C	120	119	8	6	C	73	72	14	10	C	13	11	6	16	0	15	19	5	1	1	70	69
6	2	0	85	83	10	6	0	36	36	1	11	0	32	33	1	17	0	16	16	7	1	1	88	86
8	2	0	69	67	12	6	0	24	27	3	11	0	72	72	3	17	0	18	22	9	1	1	52	52
10	2	C	58	55	14	6	C	21	24	5	11	0	50	49	5	17	0	20	18	11	1	1	33	28
12	2	C	36	37	1	7	C	129	120	7	11	C	22	21	7	17	0	16	11	13	1	1	20	26
14	2	0	22	23	3	7	0	45	44	9	11	0	33	32	9	17	0	24	11	15	1	1	18	19
16	2	0	22	16	5	7	0	65	66	11	11	0	32	28	2	18	0	22	17	17	1	1	12	10
1	3	0	81	75	7	7	C	86	86	15	11	0	18	9	4	18	0	12	18	-18	2	1	19	11
3	3	C	195	199	9	7	C	39	38	0	12	C	36	37	6	18	0	24	10	-16	2	1	22	17
5	3	0	120	119	11	7	0	24	21	2	12	0	47	48	1	19	0	12	11	-12	2	1	37	40
7	3	0	39	37	13	7	0	30	29	4	12	0	46	46	3	19	0	10	14	-10	2	1	56	59
9	3	C	60	59	15	7	C	22	18	6	12	0	27	28	5	19	0	14	11	-8	2	1	61	65
11	3	0	57	56	0	8	C	129	125	8	12	C	30	27	-16	0	1	15	14	-6	2	1	84	85
13	3	0	22	24	2	8	0	74	73	10	12	C	25	26	-14	0	1	37	37	-4	2	1	124	133
17	3	0	20	15	4	8	0	44	42	14	12	C	18	10	-12	0	1	43	43	-2	2	1	127	136
0	4	0	32	33	6	8	0	74	72	1	13	0	43	44	-8	0	1	86	90	0	2	1	96	91
2	4	C	125	124	8	8	C	55	55	3	13	C	30	32	-6	0	1	146	153	2	2	1	101	101
4	4	C	145	147	10	8	C	23	24	5	13	C	31	30	-4	0	1	73	74	4	2	1	117	114

Fortsetzung Tabelle 39 :

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR HAUCL4*PY

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	2	1	85	82	12	4	1	34	32	-5	7	1	71	73	9	9	1	28	29	10	12	1	25	21
8	2	1	54	55	14	4	1	19	15	-3	7	1	33	31	13	9	1	14	16	12	12	1	15	13
10	2	1	43	44	-17	5	1	19	14	-1	7	1	100	100	-14	10	1	19	11	-13	13	1	14	13
12	2	1	32	32	-13	5	1	24	23	1	7	1	125	124	-12	10	1	17	23	-11	13	1	18	14
14	2	1	25	20	-11	5	1	42	42	3	7	1	47	47	-10	10	1	39	40	-9	13	1	20	23
16	2	1	17	13	-9	5	1	63	66	5	7	1	44	44	-8	10	1	31	31	-7	13	1	30	34
-13	3	1	21	21	-7	5	1	63	68	7	7	1	73	70	-6	10	1	33	33	-5	13	1	28	30
-11	3	1	56	57	-5	5	1	76	81	9	7	1	41	41	-4	10	1	68	71	-3	13	1	27	28
-9	3	1	77	77	-3	5	1	101	107	13	7	1	17	20	-2	10	1	65	67	-1	13	1	41	39
-7	3	1	44	48	-1	5	1	86	88	-16	8	1	16	10	0	10	1	30	30	1	13	1	41	41
-5	3	1	85	91	1	5	1	78	78	-14	8	1	21	23	2	10	1	46	47	3	13	1	28	29
-3	3	1	156	167	3	5	1	93	94	-12	8	1	31	30	4	10	1	64	65	5	13	1	22	25
-1	3	1	89	92	5	5	1	75	75	-8	8	1	47	50	6	10	1	34	38	7	13	1	24	27
1	3	1	63	64	7	5	1	52	52	-6	8	1	75	80	8	10	1	19	24	9	13	1	26	21
3	3	1	134	130	9	5	1	48	50	-4	8	1	50	54	10	10	1	28	28	11	13	1	20	13
5	3	1	100	100	11	5	1	34	37	-2	8	1	54	56	12	10	1	16	20	13	13	1	11	9
7	3	1	41	41	-14	6	1	23	27	0	8	1	97	95	-13	11	1	18	11	-8	14	1	24	23
9	3	1	50	50	-12	6	1	29	31	2	8	1	66	67	-9	11	1	31	36	-6	14	1	26	33
11	3	1	48	48	-10	6	1	27	31	4	8	1	38	40	-5	11	1	33	38	-4	14	1	21	21
13	3	1	20	22	-8	6	1	56	59	6	8	1	56	60	-3	11	1	69	69	-2	14	1	21	26
17	3	1	15	11	-6	6	1	77	82	8	8	1	47	50	-1	11	1	45	44	0	14	1	43	43
-18	4	1	20	12	-4	6	1	63	67	10	8	1	23	23	1	11	1	33	34	2	14	1	34	31
-16	4	1	17	10	-2	6	1	87	87	12	8	1	20	20	3	11	1	60	60	4	14	1	15	18
-14	4	1	17	17	0	6	1	127	124	16	8	1	16	9	5	11	1	45	46	6	14	1	27	25
-12	4	1	34	34	2	6	1	94	93	-15	9	1	21	13	7	11	1	19	20	10	14	1	11	11
-10	4	1	70	70	4	6	1	58	61	-13	9	1	15	21	11	11	1	27	23	12	14	1	13	9
-8	4	1	47	47	6	6	1	69	67	-11	9	1	36	30	-10	12	1	29	27	-11	15	1	24	11
-6	4	1	37	37	8	6	1	55	55	-9	9	1	34	33	-8	12	1	27	29	-7	15	1	27	26
-4	4	1	136	145	10	6	1	27	29	-7	9	1	43	43	-6	12	1	22	27	-3	15	1	17	16
-2	4	1	159	162	12	6	1	23	22	-5	9	1	56	57	-4	12	1	43	45	-1	15	1	21	28
0	4	1	57	55	14	6	1	17	19	-3	9	1	61	62	-2	12	1	50	50	1	15	1	29	33
2	4	1	107	105	-15	7	1	23	19	-1	9	1	68	68	0	12	1	32	34	3	15	1	19	18
4	4	1	141	144	-13	7	1	31	32	1	9	1	73	72	2	12	1	36	39	5	15	1	19	18
6	4	1	64	62	-11	7	1	25	23	3	9	1	63	62	4	12	1	42	44	7	15	1	26	22
8	4	1	32	32	-9	7	1	32	35	5	9	1	51	50	6	12	1	28	28	11	15	1	15	9
10	4	1	46	47	-7	7	1	89	90	7	9	1	39	39	8	12	1	19	22	-6	16	1	18	19

Fortsetzung Tabelle 39 :

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR HALCL4*PY PAGE 3

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-4	16	1	22	21	5	1	2	55	54	-16	4	2	15	20	-8	6	2	56	57	6	8	2	38	38
-2	16	1	25	21	7	1	2	65	65	-14	4	2	17	17	-6	6	2	80	80	-15	9	2	23	11
0	16	1	24	22	9	1	2	42	43	-12	4	2	24	25	-4	6	2	59	58	-13	9	2	11	19
4	16	1	17	19	11	1	2	28	23	-10	4	2	63	64	-2	6	2	56	55	-11	9	2	32	30
-5	17	1	14	16	13	1	2	22	19	-8	4	2	63	64	0	6	2	87	85	-9	9	2	30	32
-3	17	1	16	21	-16	2	2	22	18	-6	4	2	43	45	2	6	2	71	72	-7	9	2	40	39
-1	17	1	18	16	-14	2	2	17	23	-4	4	2	96	97	4	6	2	42	43	-5	9	2	52	53
3	17	1	16	19	-12	2	2	31	34	-2	4	2	116	112	6	6	2	42	44	-3	9	2	57	56
5	17	1	21	16	-10	2	2	52	51	0	4	2	48	49	8	6	2	42	42	-1	9	2	48	50
2	18	1	17	13	-8	2	2	65	61	2	4	2	59	61	10	6	2	27	27	1	9	2	43	45
-5	19	1	20	10	-6	2	2	71	71	4	4	2	85	88	12	6	2	21	17	3	9	2	42	43
-1	19	1	15	12	-4	2	2	88	89	6	4	2	47	50	14	6	2	13	13	5	9	2	39	40
-18	0	2	19	10	-2	2	2	98	96	8	4	2	29	30	-15	7	2	22	16	7	9	2	31	32
-14	0	2	31	34	0	2	2	92	93	10	4	2	38	36	-13	7	2	35	32	9	9	2	25	23
-12	0	2	41	43	2	2	2	93	93	12	4	2	26	25	-11	7	2	26	26	13	9	2	17	12
-8	0	2	65	61	4	2	2	79	80	14	4	2	16	12	-9	7	2	23	26	-16	10	2	20	11
-6	0	2	120	116	6	2	2	54	55	16	4	2	15	8	-7	7	2	68	67	-12	10	2	20	18
-4	0	2	62	60	8	2	2	38	40	-17	5	2	13	13	-5	7	2	68	70	-10	10	2	35	34
-2	0	2	55	52	10	2	2	30	33	-13	5	2	11	23	-3	7	2	36	38	-8	10	2	27	30
0	0	2	160	157	12	2	2	22	23	-11	5	2	37	37	-1	7	2	72	69	-6	10	2	25	25
2	0	2	133	129	14	2	2	21	14	-9	5	2	54	53	1	7	2	92	89	-4	10	2	51	51
4	0	2	50	49	-17	3	2	18	17	-7	5	2	46	46	3	7	2	46	46	-2	10	2	59	58
6	0	2	59	57	-15	3	2	20	19	-5	5	2	59	57	5	7	2	40	36	0	10	2	39	37
8	0	2	59	58	-11	3	2	49	49	-3	5	2	96	94	7	7	2	47	49	2	10	2	39	42
10	0	2	25	28	-9	3	2	68	69	-1	5	2	96	90	9	7	2	31	31	4	10	2	51	50
16	0	2	20	10	-7	3	2	41	37	1	5	2	74	69	13	7	2	23	14	6	10	2	31	30
-15	1	2	25	20	-5	3	2	62	62	3	5	2	75	76	-14	8	2	16	21	8	10	2	21	18
-13	1	2	39	38	-3	3	2	135	137	5	5	2	65	65	-12	8	2	29	29	10	10	2	23	19
-11	1	2	40	39	-1	3	2	101	97	7	5	2	39	41	-10	8	2	19	22	12	10	2	24	14
-9	1	2	43	44	1	3	2	49	50	9	5	2	31	30	-8	8	2	40	38	-15	11	2	19	11
-7	1	2	92	91	3	3	2	90	90	11	5	2	18	24	-6	8	2	68	67	-11	11	2	22	24
-5	1	2	106	104	5	3	2	84	84	13	5	2	20	15	-4	8	2	49	48	-9	11	2	35	35
-3	1	2	72	72	7	3	2	38	39	-16	6	2	19	13	-2	8	2	42	41	-7	11	2	18	22
-1	1	2	99	95	9	3	2	30	31	-14	6	2	29	25	0	8	2	79	77	-5	11	2	31	30
1	1	2	102	106	11	3	2	29	30	-12	6	2	30	29	2	8	2	66	67	-3	11	2	58	58
3	1	2	58	60	-18	4	2	24	11	-10	6	2	27	29	4	8	2	36	36	-1	11	2	39	41

Fortsetzung Tabelle 39 :

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR HALCL4*PY PAGE 4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	11	2	20	23	-3	15	2	17	16	-14	2	3	21	19	12	4	3	22	14	-14	8	3	18	15
3	11	2	37	39	-1	15	2	21	22	-12	2	3	32	28	-17	5	3	12	11	-12	8	3	25	25
5	11	2	36	38	1	15	2	27	27	-10	2	3	40	42	-15	5	3	13	17	-10	8	3	22	22
7	11	2	21	20	3	15	2	20	17	-8	2	3	49	47	-13	5	3	21	19	-8	8	3	29	28
9	11	2	22	17	7	15	2	15	16	-6	2	3	52	50	-11	5	3	26	26	-6	8	3	49	48
11	11	2	19	16	-10	16	2	11	11	-4	2	3	64	65	-9	5	3	43	43	-4	8	3	41	43
-14	12	2	20	11	-6	16	2	20	17	-2	2	3	76	73	-7	5	3	48	48	-2	8	3	36	34
-12	12	2	19	12	-2	16	2	19	17	0	2	3	58	60	-5	5	3	50	50	0	8	3	44	46
-10	12	2	21	23	8	16	2	24	10	2	2	3	48	50	-3	5	3	59	60	2	8	3	41	42
-8	12	2	27	29	-5	17	2	19	13	4	2	3	44	48	-1	5	3	55	55	4	8	3	25	26
-6	12	2	22	25	-3	17	2	9	18	6	2	3	39	40	1	5	3	41	44	10	8	3	17	14
-4	12	2	34	33	3	17	2	10	14	8	2	3	25	29	3	5	3	41	44	-13	9	3	18	15
-2	12	2	36	41	4	18	2	21	12	12	2	3	14	15	5	5	3	38	39	-11	9	3	19	23
0	12	2	21	31	-8	0	3	41	44	-11	3	3	30	33	7	5	3	26	27	-9	9	3	20	25
2	12	2	34	31	-6	0	3	84	84	-9	3	3	51	54	9	5	3	19	22	-7	9	3	27	28
6	12	2	12	23	-4	0	3	68	65	-7	3	3	45	43	13	5	3	19	11	-5	9	3	34	36
8	12	2	18	17	-2	0	3	46	46	-5	3	3	45	47	-14	6	3	23	20	-3	9	3	39	38
-7	13	2	21	28	0	0	3	74	75	-3	3	3	80	79	-12	6	3	29	26	-1	9	3	34	36
-5	13	2	25	27	2	0	3	59	63	-1	3	3	65	64	-10	6	3	23	25	1	9	3	35	38
-3	13	2	22	26	4	0	3	33	32	1	3	3	41	40	-8	6	3	39	36	3	9	3	34	35
-1	13	2	34	33	6	0	3	35	36	3	3	3	53	53	-6	6	3	49	50	5	9	3	25	27
1	13	2	35	33	8	0	3	42	38	5	3	3	48	50	-4	6	3	43	44	7	9	3	22	20
3	13	2	25	25	-13	1	3	32	31	7	3	3	27	28	-2	6	3	45	45	11	9	3	13	11
7	13	2	18	20	-11	1	3	33	32	9	3	3	10	21	0	6	3	62	58	-14	10	3	18	9
-10	14	2	23	10	-9	1	3	33	30	11	3	3	25	20	2	6	3	51	51	-12	10	3	9	14
-6	14	2	30	31	-7	1	3	61	58	-12	4	3	20	20	4	6	3	37	35	-10	10	3	25	28
-4	14	2	22	20	-5	1	3	71	71	-10	4	3	46	46	6	6	3	33	31	-8	10	3	26	27
-2	14	2	18	18	-3	1	3	47	47	-8	4	3	50	47	8	6	3	24	27	-6	10	3	20	22
0	14	2	30	32	-1	1	3	54	59	-6	4	3	26	26	10	6	3	19	17	-4	10	3	37	37
2	14	2	25	27	1	1	3	80	81	-4	4	3	57	56	-7	7	3	48	48	-2	10	3	43	43
4	14	2	17	15	3	1	3	58	59	-2	4	3	86	83	-5	7	3	59	57	0	10	3	28	27
6	14	2	16	17	5	1	3	34	38	0	4	3	50	51	-3	7	3	29	31	4	10	3	32	29
8	14	2	15	17	7	1	3	34	36	2	4	3	40	42	-1	7	3	41	40	6	10	3	18	23
10	14	2	10	10	9	1	3	16	27	4	4	3	55	56	1	7	3	59	59	10	10	3	23	12
-9	15	2	15	10	11	1	3	21	16	6	4	3	38	40	3	7	3	38	39	12	10	3	15	9
-5	15	2	17	23	15	1	3	11	8	10	4	3	25	19	7	7	3	26	28	-13	11	3	14	9

Fortsetzung Tabelle 39 :

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR HAUCL4*PY

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-11	11	3	21	16	-12	0	4	18	27	-3	3	4	46	44	-11	7	4	20	19	-6	12	4	16	15
-9	11	3	31	27	-10	0	4	22	21	-1	3	4	44	44	-7	7	4	27	27	-4	12	4	19	16
-7	11	3	18	21	-8	0	4	18	25	1	3	4	29	30	-5	7	4	33	34	-2	12	4	14	18
-3	11	3	37	37	-6	0	4	47	46	3	3	4	31	29	-3	7	4	25	25	0	12	4	15	16
-1	11	3	36	32	-4	0	4	36	41	5	3	4	26	28	1	7	4	26	33	-7	13	4	23	14
1	11	3	19	21	-2	0	4	31	29	7	3	4	12	19	3	7	4	16	24	-5	13	4	16	14
7	11	3	25	15	0	0	4	41	41	11	3	4	18	10	7	7	4	16	16	-1	13	4	19	15
-12	12	3	13	10	2	0	4	40	44	-14	4	4	16	14	9	7	4	15	12	1	13	4	23	15
-10	12	3	23	18	6	0	4	15	22	-12	4	4	20	14	-14	8	4	10	11	5	13	4	12	9
-8	12	3	21	23	12	0	4	12	8	-10	4	4	31	27	-6	8	4	28	29	-8	14	4	14	9
-6	12	3	18	19	-15	1	4	19	11	-8	4	4	35	35	-4	8	4	32	29	-4	14	4	11	13
-4	12	3	14	24	-13	1	4	23	20	-6	4	4	32	29	0	8	4	28	26	-7	15	4	14	9
-2	12	3	33	31	-11	1	4	20	25	-4	4	4	37	37	2	8	4	24	27	-5	15	4	14	12
0	12	3	27	25	-9	1	4	28	25	-2	4	4	48	45	4	8	4	15	19	-3	15	4	17	10
2	12	3	23	20	-7	1	4	22	37	0	4	4	31	31	-11	9	4	21	16	1	15	4	19	11
4	12	3	24	22	-5	1	4	45	46	2	4	4	30	25	-9	9	4	18	19	-4	16	4	13	10
10	12	3	11	10	-3	1	4	38	38	6	4	4	18	22	-7	9	4	24	20	0	16	4	24	8
-11	13	3	23	11	-1	1	4	37	38	10	4	4	19	11	-5	9	4	25	24	-8	0	5	24	17
-5	13	3	24	22	1	1	4	39	40	-13	5	4	11	15	-3	9	4	27	26	-6	0	5	22	25
-1	13	3	12	22	3	1	4	30	30	-11	5	4	18	20	-1	9	4	24	24	-4	0	5	27	25
3	13	3	18	18	5	1	4	23	22	-9	5	4	28	28	3	9	4	17	19	0	0	5	25	22
5	13	3	17	15	7	1	4	16	21	-7	5	4	30	29	5	9	4	14	16	2	0	5	20	20
7	13	3	14	13	-14	2	4	15	15	-5	5	4	22	27	9	9	4	19	10	4	0	5	20	14
9	13	3	19	10	-10	2	4	27	27	-3	5	4	29	34	-4	10	4	18	21	10	0	5	24	7
-8	14	3	13	14	-8	2	4	34	31	-1	5	4	37	38	-2	10	4	28	25	-11	1	5	13	16
-6	14	3	22	21	-6	2	4	35	35	1	5	4	29	31	0	10	4	20	20	-7	1	5	13	20
0	14	3	21	22	-4	2	4	36	40	3	5	4	28	28	6	10	4	15	14	-5	1	5	29	25
4	14	3	17	13	-2	2	4	42	40	7	5	4	19	18	8	10	4	11	9	-3	1	5	18	22
6	14	3	18	12	0	2	4	35	36	-12	6	4	17	19	-9	11	4	22	19	-1	1	5	25	19
-7	15	3	20	15	2	2	4	32	34	-6	6	4	40	36	-7	11	4	22	17	1	1	5	18	21
-1	15	3	18	14	4	2	4	28	31	-4	6	4	31	34	-3	11	4	15	22	3	1	5	19	19
3	15	3	19	13	8	2	4	20	16	-2	6	4	26	28	-1	11	4	28	22	5	1	5	15	14
7	15	3	15	10	12	2	4	16	9	0	6	4	37	31	1	11	4	19	15	-12	2	5	11	12
-2	16	3	23	13	-13	3	4	18	13	4	6	4	21	22	3	11	4	15	14	-10	2	5	22	17
-3	17	3	24	13	-9	3	4	34	36	8	6	4	21	15	5	11	4	12	14	-8	2	5	23	20
1	17	3	15	9	-7	3	4	32	30	-13	7	4	20	17	-8	12	4	11	16	-6	2	5	23	21

Fortsetzung Tabelle 39 :

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR HALCL4*PY PAGE 6

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-4	2	5	21	22	-2	4	5	24	23	-7	7	5	12	15	-2	10	5	19	14	1	3	6	23	10
-2	2	5	23	23	2	4	5	19	16	-5	7	5	19	20	2	10	5	17	10	-2	4	6	13	12
0	2	5	12	22	4	4	5	22	15	3	7	5	18	14	4	10	5	24	9	-11	5	6	19	7
2	2	5	9	18	6	4	5	22	12	-12	8	5	24	10	3	11	5	23	9	-3	5	6	15	10
-11	3	5	22	13	-13	5	5	16	10	-6	8	5	12	16	-2	12	5	21	10	3	5	6	24	7
-7	3	5	23	20	-7	5	5	20	19	-2	8	5	19	14	0	12	5	22	10	-6	6	6	15	10
-5	3	5	25	19	-5	5	5	23	20	4	8	5	12	10	2	12	5	15	8	-2	6	6	13	9
-3	3	5	24	24	-1	5	5	22	20	-9	9	5	15	11	-3	13	5	18	8	0	6	6	14	9
-1	3	5	19	23	1	5	5	11	16	-7	9	5	18	12	-3	1	6	15	12	-9	7	6	25	7
5	3	5	21	14	-8	6	5	16	15	-3	9	5	22	15	1	1	6	16	10	1	7	6	10	8
7	3	5	12	10	-4	6	5	21	18	-1	9	5	14	13	-10	2	6	24	9	-4	8	6	14	9
-14	4	5	20	10	-2	6	5	13	17	1	9	5	10	12	-2	2	6	24	12	-2	8	6	17	8
-12	4	5	15	10	0	6	5	24	18	3	9	5	16	11	0	2	6	20	10	2	8	6	22	7
-8	4	5	21	21	2	6	5	16	16	-8	10	5	13	12	4	2	6	19	8	-5	9	6	24	7
-6	4	5	20	17	8	6	5	21	8	-6	10	5	19	11	-11	3	6	14	7	-1	9	6	24	7
-4	4	5	15	18	-9	7	5	18	11	-4	10	5	18	12	-9	3	6	23	10					

Tabelle 40 : F_o/F_c-Werte von $[Aupy_2Cl_2]Cl\cdot H_2O$

[illegible] P2-1/C PAGE 1

H	K	L	FO	FC
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-4	[illegible]	4	[illegible]	[illegible]
-5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-7	[illegible]	7	[illegible]	[illegible]
-1	1	1	[illegible]	[illegible]
-2	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-3	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-5	1	[illegible]	[illegible]	-44
-6	1	6	[illegible]	[illegible]
[illegible]	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-1	2	1	[illegible]	[illegible]
-2	2	[illegible]	119	[illegible]
-3	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-4	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-5	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	2	[illegible]	[illegible]	-52
-1	3	1	[illegible]	[illegible]
-2	3	2	[illegible]	-34
-3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-4	[illegible]	4	[illegible]	[illegible]
-5	3	5	[illegible]	14
[illegible]	3	[illegible]	3	-59
[illegible]	4	[illegible]	111	[illegible]
-1	4	[illegible]	[illegible]	55
-2	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-3	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-4	4	4	[illegible]	[illegible]
-5	4	5	[illegible]	[illegible]
-6	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-1	5	1	[illegible]	[illegible]
-2	5	2	[illegible]	[illegible]

H	K	L	FO	FC
[illegible]	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-3	5	3	27	[illegible]
[illegible]	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-1	6	1	72	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	3	[illegible]	[illegible]
-4	6	4	21	[illegible]
-5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	51	[illegible]
-1	7	1	141	[illegible]
[illegible]	7	2	72	[illegible]
[illegible]	7	3	[illegible]	[illegible]
[illegible]	7	4	[illegible]	111
[illegible]	7	5	24	[illegible]
[illegible]	8	0	[illegible]	[illegible]
-1	8	1	26	[illegible]
-2	8	2	46	[illegible]
[illegible]	8	3	61	[illegible]
[illegible]	8	4	13	11
[illegible]	8	5	46	[illegible]
-1	9	1	[illegible]	77
-2	9	2	[illegible]	22
-3	9	3	13	-22
-4	9	4	[illegible]	[illegible]
[illegible]	10	0	33	[illegible]
-2	10	2	14	[illegible]
-1	11	1	[illegible]	-17
-2	11	2	11	[illegible]
[illegible]	12	[illegible]	12	[illegible]
[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-3	1	4	34	[illegible]
-2	1	3	[illegible]	-14

H	K	L	FO	FC
-1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-3	[illegible]	[illegible]	11	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	67	[illegible]
-1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]
1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-31
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	5	[illegible]	[illegible]
-1	[illegible]	4	[illegible]	[illegible]
-2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
-1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-15
1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	71	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	5	[illegible]	[illegible]
-7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	4	[illegible]	[illegible]	41
[illegible]	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]
1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

H	K	L	FO	FC
-2	4	1	41	40
-3	4	2	69	73
-4	4	3	44	45
-5	4	4	54	-57
-6	4	5	43	-42
-5	5	6	25	23
-4	5	5	42	-42
-3	5	4	68	-92
-1	5	2	64	88
[illegible]	5	1	118	116
1	5	0	40	-38
-2	5	1	172	-167
-3	5	2	40	-41
-4	5	3	85	86
-5	5	4	108	115
-7	5	6	76	-73
-5	6	6	43	-43
-4	6	5	96	-101
-2	6	3	122	132
-1	6	2	95	101
[illegible]	6	1	91	-89
1	6	0	175	-165
-2	6	1	43	44
-3	6	2	89	-94
-4	6	3	108	-110
-5	6	4	39	39
-6	6	5	40	64
-4	7	5	35	36
-3	7	4	128	134
-2	7	3	51	55
-1	7	2	100	-106
0	7	1	164	-163
1	7	0	20	21
-2	7	1	183	179

H	K	L	FO	FC
-3	7	2	72	75
-4	7	3	85	-80
-5	7	4	125	-127
-4	8	5	98	102
-2	8	3	132	-140
-1	8	2	87	-94
0	8	1	91	87
1	8	0	107	177
-2	8	1	13	-2.
-3	8	2	106	112
-4	8	3	96	97
-5	8	4	45	-43
-3	9	4	111	-117
-2	9	3	17	-20
-1	9	2	113	119
0	9	1	106	100
1	9	0	64	-63
-2	9	1	130	-128
-3	9	2	40	-39
-4	9	3	96	102
-5	9	4	85	86
-3	10	4	24	26
-2	10	3	104	113
-1	10	2	49	50
0	10	1	78	-78
1	10	0	161	-153
-2	10	1	12	-9
-3	10	2	106	-106
-4	10	3	74	-79
-1	11	2	81	-89
0	11	1	64	-65
1	11	0	52	50
-2	11	1	85	87
-3	11	2	31	32

Fortsetzung Tabelle 40 :

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	12	1	46	47	2	2	0	269	-255	-3	5	5	111	116	-2	8	4	26	26	-5	1	2	34	-33
1	12	0	113	106	-3	2	1	29	-27	-3	5	6	39	130	-1	8	3	69	72	-6	1	3	38	-39
-4	0	6	143	-141	-4	2	2	205	-206	-1	5	5	37	-39	0	8	2	30	31	-8	1	5	19	17
-3	0	5	75	-78	-5	2	3	119	-119	1	5	2	174	-172	1	8	1	72	-69	-9	1	6	6	10
-2	0	4	176	170	-6	2	4	92	93	1	5	1	72	-67	2	8	0	93	-90	-4	2	7	35	33
-1	0	3	197	209	-7	2	5	122	117	2	5	0	135	126	-4	8	2	72	74	-3	2	6	58	57
0	0	2	48	45	-3	2	6	17	9	-3	5	1	162	-156	-5	8	3	44	48	-2	2	5	13	-10
1	0	1	277	-271	-8	3	7	108	98	-4	5	2	25	23	-6	8	4	40	-40	-1	2	4	87	-89
2	0	0	263	-259	-4	3	6	57	55	-5	5	3	119	120	-2	9	4	59	61	0	2	3	54	-54
-3	0	1	58	65	-3	3	5	93	-102	-6	5	4	39	39	-1	9	3	41	42	1	2	2	92	91
-4	0	2	218	212	-2	3	4	170	-170	-7	5	5	41	-41	0	9	2	44	-41	2	2	1	127	116
-5	0	3	103	101	-1	3	3	19	-21	-6	6	6	56	55	1	9	1	78	-71	3	2	0	12	-10
-6	0	4	116	-119	0	3	2	207	209	-5	6	5	49	49	2	9	0	20	-19	-4	2	1	85	84
-7	0	5	106	-103	1	3	1	203	191	-4	6	4	37	-42	-3	9	1	64	-64	-5	2	2	64	63
-5	1	7	103	-98	2	3	0	105	-97	-3	6	3	95	-100	-4	9	2	53	-52	-6	2	3	20	-18
-4	1	6	54	-52	-3	3	1	252	245	0	6	2	38	37	-5	9	3	25	26	-7	2	4	54	-53
-3	1	5	108	112	-4	3	2	62	64	1	6	1	166	154	-6	9	4	48	47	-8	2	5	26	-25
-2	1	4	215	222	-5	3	3	150	-149	2	6	0	76	71	-1	10	3	34	-33	-4	3	7	47	43
-1	1	3	29	-28	-6	3	4	144	-142	-3	7	1	97	-96	0	10	2	57	-57	-2	3	5	87	-89
0	1	2	233	-242	-7	3	5	22	20	-4	8	2	118	-111	2	10	0	69	66	-1	3	4	51	-50
1	1	1	176	-171	-8	3	6	106	96	-5	8	3	104	105	-3	10	1	34	35	0	3	3	76	78
2	1	0	211	199	-4	4	6	69	-64	-7	8	5	31	32	-4	10	2	22	-22	1	3	2	129	127
-3	1	1	279	-279	-5	4	5	111	-115	-3	7	5	78	-81	-5	10	3	48	-51	3	3	0	158	-151
-4	1	2	11	-12	-2	4	4	56	57	-2	7	4	65	-64	-1	11	3	12	-9	-4	3	1	65	-61
-5	1	3	226	228	-1	4	3	153	159	-1	7	3	42	45	0	11	2	11	7	-5	3	2	52	51
-6	1	4	102	103	0	4	2	60	61	0	7	2	122	121	2	11	0	16	13	-6	3	3	91	90
-7	1	5	91	-89	1	4	1	159	-151	1	7	1	27	21	-3	11	1	15	12	-8	3	5	37	-36
-8	1	6	107	-96	2	4	0	183	-171	2	7	0	113	-108	-4	1	7	22	-19	-4	4	7	17	-15
-4	2	6	114	110	-3	4	1	16	17	-3	7	1	101	95	-2	1	5	44	46	-3	4	6	43	-41
-3	2	5	117	122	-4	4	2	140	142	-4	7	2	95	-94	-1	1	4	24	23	-2	4	5	35	-33
-2	2	4	78	-76	-5	4	3	79	79	-5	7	3	95	-95	0	1	3	52	-53	-1	4	4	65	66
-1	2	3	197	-198	-6	4	4	87	-89	-6	7	4	47	-42	1	1	2	47	-46	0	4	3	73	71
0	2	2	79	-81	-7	4	5	69	-65	-7	7	5	32	34	3	1	0	78	77	1	4	2	28	-25
1	2	1	252	252	-8	4	6	17	-1	-8	8	5	74	-45	-6	1	1	15	13	2	4	1	120	-113

<u>Fortsetzung Tabelle 40 :</u>

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR [illegible] P2-1/C PAGE 3

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	4	[illegible]	71	-74	[illegible]	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-1	[illegible]	7	[illegible]	[illegible]	-6	2	2	223	219	1	5	3	91	87
-4	4	1	69	-67	-4	7	1	117	-113	-2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-7	2	3	18	-18	2	5	2	188	186
-5	4	2	114	-102	-5	7	2	11	[illegible]	-1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	16	-8	2	4	150	-145	3	5	1	21	-18
-6	4	3	5	-5	[illegible]	7	3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6	[illegible]	-129	-9	2	5	72	-66	4	5	0	193	-184
-7	4	4	77	[illegible]	-7	7	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-3	3	7	117	-109	-5	5	1	65	63
-8	4	5	97	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5	47	-47	3	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	-2	3	6	38	40	-6	5	2	78	-75
-3	5	6	72	-72	[illegible]	8	4	94	[illegible]	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-11	-1	3	5	203	216	-7	5	3	126	-128
-2	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-5	[illegible]	1	[illegible]	-51	0	3	4	125	122	-8	5	4	19	-17
-1	5	4	[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	135	-120	1	3	3	174	-175	-9	5	5	76	73
0	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0	97	[illegible]	-7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5	2	3	2	313	-311	-2	6	6	52	-53
1	5	2	148	[illegible]	-4	8	1	71	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	[illegible]	[illegible]	3	3	1	12	13	-1	6	5	16	-14
2	5	1	[illegible]	[illegible]	-5	[illegible]	2	127	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	3	0	302	297	0	6	4	83	82
3	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	8	3	24	-21	-1	1	[illegible]	31	[illegible]	-5	3	1	173	-167	1	6	3	43	45
-4	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-7	8	4	79	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-6	3	2	128	124	2	6	2	40	-46
-6	5	3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9	5	[illegible]	[illegible]	-1	1	[illegible]	115	-116	-7	3	3	214	213	3	6	1	96	-92
-7	5	4	[illegible]	-46	[illegible]	9	4	79	[illegible]	[illegible]	1	4	[illegible]	[illegible]	-8	3	4	39	36	4	6	0	37	-29
-8	5	[illegible]	[illegible]	27	[illegible]	9	3	59	[illegible]	1	1	[illegible]	[illegible]	31	-9	3	5	115	-109	-5	6	1	51	50
-3	6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	9	2	125	[illegible]	2	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-3	4	7	69	63	-6	6	2	73	75
-2	6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	9	1	32	[illegible]	[illegible]	1	1	[illegible]	27	-2	4	6	126	120	-7	6	3	20	-22
-1	6	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9	0	110	[illegible]	4	1	[illegible]	67	[illegible]	-1	4	5	24	26	-8	6	4	52	-47
0	6	[illegible]	[illegible]	-87	-4	9	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	1	[illegible]	[illegible]	0	4	4	200	-196	-1	7	5	63	63
1	6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	-77	1	4	3	140	-137	0	7	4	41	41
2	6	1	[illegible]	[illegible]	-1	10	4	[illegible]	[illegible]	-7	1	3	115	-114	2	4	2	103	100	1	7	3	35	-33
3	6	[illegible]	124	[illegible]	[illegible]	10	3	[illegible]	-74	[illegible]	[illegible]	4	[illegible]	[illegible]	3	4	1	280	267	2	7	2	82	-77
-4	6	1	[illegible]	[illegible]	1	10	2	21	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	74	67	4	4	0	104	98	3	7	1	17	-17
-5	6	[illegible]	115	[illegible]	2	10	1	[illegible]	141	[illegible]	2	7	[illegible]	[illegible]	-5	4	1	169	-168	4	7	0	85	81
-6	6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3	10	0	58	[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	143	-140	-6	4	2	197	-193	-5	7	1	42	-41
-7	6	4	74	-74	-4	10	1	67	[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-7	4	3	35	33	-6	7	2	31	29
-8	6	[illegible]	[illegible]	-49	-5	10	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	214	212	-8	4	4	139	134	-7	7	3	63	63
-2	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	11	[illegible]	[illegible]	35	1	2	[illegible]	175	172	-9	4	5	59	57	0	8	4	58	-53
-1	7	4	[illegible]	-101	1	11	2	[illegible]	[illegible]	2	2	[illegible]	71	-69	-3	5	7	74	71	1	8	3	54	-54
0	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	11	1	[illegible]	41	3	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-2	5	6	29	-27	2	8	2	29	27
1	7	[illegible]	[illegible]	153	3	11	0	79	[illegible]	4	2	[illegible]	[illegible]	-87	-1	5	5	130	-135	3	8	1	88	88
2	7	1	[illegible]	[illegible]	-4	11	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	177	167	0	5	4	67	-65	4	8	0	25	23

Fortsetzung Tabelle 40 :

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-5	8	1	35	-34	5	2	0	64		-5	1	1	57	-58	5	9	0	101	-95	-10	1	4	38	-36
-6	8	2	65	-64	1	2	1	42	-41	-7	1	2	75	70	-6	9	1	40	-37	-1	2	7	102	93
-1	9	3	44	-42	-7	2	2	40	-41	-3	3	3	101	100	-7	9	2	73	73	0	2	6	86	85
0	9	4	29	-25	-4	2	3	52	52	-3	5	4	11	1	1	10	4	107	106	1	2	5	91	-89
1	9	3	32	-33	-6	2	4	37	38	-1	6	5	76	-75	2	10	3	76	74	2	2	4	165	-158
2	9	2	56	51	-3	3	7	38	-32	0	8	5	30	27	3	10	2	59	-57	3	2	3	38	-37
3	9	1	31	21	-1	3	6	97	98	1	8	4	111	109	4	10	1	157	-151	4	2	2	194	187
4	9	0	83	-87	1	3	5	73	74	2	8	3	44	41	-6	10	1	96	-89	5	2	1	167	157
-5	9	1	30	40	1	3	4	31	30	3	8	2	97	-92	3	11	2	98	-93	6	2	0	59	-54
-6	9	2	13	-21	2	3	3	76	-74	4	8	1	111	-107	4	11	1	30	30	-7	2	1	161	-155
-7	9	3	54	-58	3	3	2	92	-91	-8	9	1	39	-35	5	11	0	106	104	-8	2	2	65	-62
0	10	4	24	24	5	3	0	115	112	-7	9	2	63	-61	-1	0	7	113	-112	-9	2	3	95	96
1	10	3	28	20	-1	3	1	54	53	-3	9	3	47	46	0	0	6	87	-86	-10	2	4	91	84
3	10	1	50	-47	-2	3	2	57	-54	-4	9	4	53	49	1	0	5	87	84	-1	3	7	21	21
-6	10	2	41	34	-3	3	3	80	-79	-1	7	4	46	47	2	0	4	177	171	0	3	6	103	-103
2	11	2	18	-8	-10	3	5	56	54	2	7	5	78	77	3	0	3	66	65	1	3	5	137	-136
-5	11	1	13	-10	-9	4	7	37	37	2	7	3	80	-82	4	0	2	205	-197	2	3	4	36	37
-1	1	6	26	-29	-3	4	6	98	95	3	7	2	70	-65	5	0	1	229	-219	3	3	3	187	182
0	1	5	5	-5	1	4	4	120	-117	4	7	1	73	73	6	0	0	34	35	4	3	2	105	102
1	1	4	31	27	2	4	3	112	-1	5	7	2	118	110	-7	0	1	174	166	5	3	1	150	-146
2	1	3	27	20	3	4	2	67	70	-7	7	2	47	-50	-8	0	2	117	110	6	3	0	186	-182
3	1	2	41	-36	4	4	1	171	167	-6	7	3	78	-77	-9	0	3	80	-78	-7	3	1	16	-14
4	1	1	38	-31	5	4	0	38	40	0	7	5	34	-31	-10	0	4	112	-110	-8	3	2	159	-156
5	1	0	25	-25	-6	4	1	76	73	1	7	4	91	-88	-1	1	7	44	-43	-9	3	3	96	-95
-6	1	1	22	20	-5	4	2	100	99	2	7	3	27	-27	0	1	6	95	92	-10	3	4	61	60
-7	1	2	25	22	-4	4	3	22	-24	3	7	2	80	79	1	1	5	173	170	-1	4	7	80	-78
-8	1	3	11	10	-3	4	4	88	-87	4	8	1	110	105	2	1	4	22	-22	0	4	6	104	-101
-10	1	5	23	-21	-2	5	7	51	49	-6	8	1	87	82	3	1	3	186	-179	1	4	5	74	72
-2	2	7	28	-28	-1	5	6	54	-52	-7	8	2	57	57	4	1	2	127	-117	2	4	4	158	154
-1	2	6	24	-23	0	5	5	114	-113	-8	8	3	43	-41	5	1	1	131	119	3	4	3	39	36
0	2	5	95	97	1	5	4	46	-43	-9	8	4	88	-86	6	1	0	193	184	4	4	2	176	-169
1	2	4	50	50	2	5	3	92	91	2	8	5	25	22	-7	1	1	21	-19	5	4	1	152	-144
3	2	2	70	-72	3	5	2	142	139	1	9	2	83	75	-8	1	2	167	161	6	4	0	49	46
4	2	1	98	-98	4	5	1	161	-158	4	9	1	30	-30	-9	1	3	93	96	-7	4	1	157	153

Fortsetzung Tabelle 40 :

OBSERVED [illegible] STRUCTURE [illegible] P2-1/C PAGE 5

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-8	4	[illegible]	56	[illegible]	[illegible]	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	15	[illegible]	6	5	1	140	136	5	9	2	47	-45
-9	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7	5	0	83	79	6	9	1	78	74
-10	4	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	47	[illegible]	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	41	-1	5	1	46	-46	7	9	0	89	85
-1	5	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	41	[illegible]	-9	5	2	104	-102	-9	9	1	15	-13
0	5	6	4	[illegible]	4	8	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-10	5	3	28	-28	5	10	2	137	132
1	5	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	-11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	6	6	30	29	6	10	1	72	69
2	5	4	11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	6	5	94	-93	7	10	0	57	-57
3	5	3	[illegible]	[illegible]	-7	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3	6	4	76	-73	1	0	7	137	136
4	5	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	8	[illegible]	27	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	6	3	35	35	3	0	5	206	-201
5	5	1	[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-11	5	6	2	136	133	4	0	4	160	-156
6	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	[illegible]	[illegible]	74	[illegible]	6	6	1	56	53	5	0	3	101	98
-7	5	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	[illegible]	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7	6	0	84	-84	6	0	2	353	345
-8	5	2	114	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	42	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	-8	6	1	99	98	7	0	1	59	55
-9	5	3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-9	6	2	11	-9	8	0	0	186	-177
-10	5	4	[illegible]	[illegible]	-7	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	19	-17	-10	6	3	80	-77	-9	0	1	203	-195
0	6	[illegible]	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	7	6	83	-78	-10	0	2	33	30
1	6	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	10	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	7	5	51	-60	-11	0	3	147	148
2	6	4	112	-112	[illegible]	10	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7	[illegible]	[illegible]	3	7	4	46	46	1	1	7	33	-33
3	6	3	71	-71	[illegible]	10	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-25	4	7	3	112	107	2	1	6	159	-153
4	6	2	[illegible]	[illegible]	-7	10	1	27	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	6	7	1	93	-89	3	1	5	98	-94
5	6	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	[illegible]	77	[illegible]	7	7	0	76	-71	4	1	4	140	136
6	6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	5	[illegible]	[illegible]	4	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-8	7	1	26	25	5	1	3	174	169
-7	6	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	4	4	[illegible]	[illegible]	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-9	7	2	87	84	7	1	1	181	-183
-8	6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	8	5	57	57	8	1	0	119	-117
-9	6	[illegible]	[illegible]	46	5	1	2	72	[illegible]	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	55	3	8	4	75	69	-9	1	1	111	-106
0	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	1	[illegible]	[illegible]	4	8	3	11	7	-10	1	2	150	-154
1	7	5	74	[illegible]	[illegible]	1	1	37	[illegible]	[illegible]	4	[illegible]	13	-7	5	8	2	106	-101	-11	1	3	19	-16
2	7	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	[illegible]	[illegible]	65	6	8	1	66	-61	1	2	7	102	-97
3	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-11	1	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5	[illegible]	13	[illegible]	7	8	0	46	44	2	2	6	17	-16
4	7	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	7	[illegible]	1	1	5	[illegible]	114	[illegible]	-8	8	1	86	-83	3	2	5	146	142
5	7	1	[illegible]	[illegible]	1	2	[illegible]	12	[illegible]	[illegible]	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-9	8	2	12	-12	4	2	4	100	99
6	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5	[illegible]	77	[illegible]	2	9	5	79	79	5	2	3	56	-54
-7	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5	[illegible]	[illegible]	-142	3	9	4	33	-29	6	2	2	229	-224
-8	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5	[illegible]	[illegible]	-5	4	9	3	101	-97	7	2	1	50	-45

Fortsetzung Tabelle 40 :

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR [illegible] IN P2-1/C PAGE 6

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
8	2	0	115	114	3	6	5	65	[illegible]	2	2	7	47	-47	5	6	4	41	41	7	1	3	98	-95
-9	2	1	138	135	4	6	4	73	72	3	2	6	15	-17	6	6	3	66	-60	8	1	2	95	90
-10	2	2	20	-19	5	6	3	35	-35	4	2	5	47	44	7	6	2	100	-97	9	1	1	158	157
-11	2	3	175	-170	6	6	2	119	-118	5	2	4	64	63	9	6	0	76	77	10	1	0	12	11
2	3	6	113	107	7	6	1	54	-51	6	2	3	17	-17	-10	6	1	61	-58	-11	1	1	125	130
3	3	5	69	54	8	6	0	65	62	7	2	2	32	-79	4	7	5	38	36	-12	1	2	80	83
4	3	4	70	[illegible]	-9	6	1	102	104	8	2	1	11	-17	5	7	4	91	-91	3	2	7	82	81
5	3	3	127	-122	2	7	6	71	[illegible]	9	2	0	23	10	6	7	3	119	-115	4	2	6	64	-63
6	3	2	8	4	3	7	5	46	-44	2	3	7	23	22	7	7	2	33	34	5	2	5	137	-136
7	3	1	174	172	4	7	4	49	-46	3	3	6	35	34	8	7	1	127	122	6	2	4	44	-40
8	3	0	65	60	5	7	3	33	-31	4	3	5	12	3	9	7	0	52	50	7	2	3	143	143
-9	3	1	50	47	6	7	2	13	-13	5	3	4	37	-35	-10	7	1	74	-71	8	2	2	145	144
-10	3	2	23	23	7	7	1	99	92	6	3	3	23	-24	4	8	5	115	-115	9	2	1	26	-29
-11	3	3	22	21	8	7	0	57	55	[illegible]	3	1	54	53	5	8	4	76	-77	10	2	0	134	-131
1	4	7	70	64	-9	7	1	30	37	-10	3	1	29	-28	6	8	3	67	66	-11	2	1	69	-69
2	4	6	74	74	-10	7	2	80	70	-11	3	2	32	-33	7	8	2	147	144	-12	2	2	69	69
3	4	5	59	-62	3	8	5	51	-51	2	4	7	28	25	8	8	1	26	26	3	3	7	72	-69
4	4	4	74	-72	4	8	4	45	-42	3	4	6	31	-31	9	8	0	98	-97	4	3	6	109	-100
5	4	3	14	14	5	8	3	33	33	4	4	5	78	-53	6	9	3	84	82	5	3	5	15	13
6	4	2	135	130	6	8	2	73	48	5	4	3	60	67	7	9	2	41	-38	6	3	4	125	125
7	4	1	72	[illegible]	7	8	1	37	-74	7	4	2	53	50	8	9	1	102	-103	7	3	3	93	93
8	4	0	61	-60	-9	8	1	53	[illegible]	8	4	1	44	-42	3	0	7	85	-83	8	3	2	84	-83
-9	4	1	166	-172	[illegible]	9	2	17	15	9	4	[illegible]	46	-46	4	0	6	63	63	9	3	1	136	-137
-11	4	3	46	54	7	9	1	41	-39	-10	4	1	24	21	5	0	5	153	146	-11	3	1	103	-103
2	5	6	170	-3	8	9	0	17	-22	-11	4	2	30	-47	6	0	4	57	56	-12	3	2	88	-88
3	5	5	9	-17	4	10	2	29	-20	3	5	[illegible]	71	-43	7	0	3	158	-158	3	4	7	62	-60
4	5	4	59	54	[illegible]	1	[illegible]	23	-21	4	5	[illegible]	64	64	8	0	2	159	-159	4	4	6	47	44
5	5	3	141	127	4	1	[illegible]	63	[illegible]	5	5	[illegible]	77	36	9	0	1	46	47	5	4	5	90	84
6	5	2	16	19	6	1	3	41	42	7	5	[illegible]	52	-34	10	0	0	142	139	6	4	4	25	24
7	5	1	120	-117	7	1	2	50	50	[illegible]	5	[illegible]	72	-75	-11	0	1	67	68	7	4	3	86	-84
8	5	0	78	-77	[illegible]	1	1	21	-21	-10	[illegible]	[illegible]	4	63	-12	0	2	82	-86	8	4	2	85	-84
-9	5	1	29	-24	[illegible]	1	0	46	-45	-11	5	2	55	45	3	1	7	78	75	10	4	0	86	85
-10	5	2	132	[illegible]	-11	1	2	25	21	3	6	[illegible]	13	15	4	1	6	136	136	-11	4	1	48	43
2	6	8	70	[illegible]	-12	1	3	10	22	4	6	[illegible]	19	98	6	1	4	151	-149	4	5	6	66	62

Fortsetzung Tabelle 40 :

OBSERVED [illegible] P2-1/C PAGE 7

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	5	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	1	[illegible]	[illegible]	11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0	1	3	11	17	11	5	1	44	-44
7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	11	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5	[illegible]	[illegible]	56	[illegible]	11	1	1	70	-75	8	6	4	25	-31
8	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-12	1	1	[illegible]	[illegible]	7	5	4	[illegible]	[illegible]	12	1	0	41	43	9	6	3	82	[illegible]
9	5	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	24	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-47	[illegible]	2	6	99	97	7	1	6	24	21
10	5	[illegible]	6	-1	[illegible]	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7	2	5	81	80	9	1	4	18	-17
-11	5	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	4	34	-32	10	1	3	14	[illegible]
4	6	6	[illegible]	[illegible]	7	2	4	[illegible]	[illegible]	11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	3	150	-150	11	1	2	12	-11
5	6	3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	10	2	2	47	-48	12	1	1	12	21
7	6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	2	11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	75	11	2	1	81	81	7	2	6	27	27
8	6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	12	2	0	104	103	9	2	4	49	-52
9	6	1	13	-25	11	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1	26	-23	6	3	6	51	49	11	2	2	41	44
10	6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-12	2	1	[illegible]	[illegible]	7	7	4	[illegible]	[illegible]	7	3	5	71	-71	12	2	1	21	26
6	7	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	8	3	4	107	-107	8	3	5	37	-37
7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	10	3	2	103	105	9	3	4	26	-25
8	[illegible]	2	[illegible]	-31	7	3	4	[illegible]	55	[illegible]	7	1	[illegible]	[illegible]	11	3	1	62	63	11	3	2	47	50
9	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	12	3	0	51	-53	8	4	5	43	-47
6	8	4	24	22	[illegible]	3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	6	91	-88	9	4	4	39	37
7	8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	32	[illegible]	7	4	5	55	-56	10	4	3	79	81
8	8	[illegible]	72	-72	11	3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	9	[illegible]	[illegible]	149	[illegible]	8	4	4	39	38	10	0	4	91	-100
9	[illegible]	1	17	[illegible]	-12	3	1	42	44	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	3	117	120	11	0	3	76	-66
4	1	7	35	[illegible]	[illegible]	4	6	[illegible]	22	11	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	10	4	2	29	29	10	1	4	47	-47
5	1	6	7	[illegible]	[illegible]	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	12	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	11	4	1	77	-73	11	1	3	49	53
6	1	5	41	-42	[illegible]	4	3	41	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7	5	5	60	60	10	2	4	77	79
7	1	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	7	1	[illegible]	[illegible]	64	8	5	4	88	86	11	2	3	75	80
9	1	[illegible]	52	[illegible]	[illegible]	4	1	21	[illegible]	[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	10	5	2	88	[illegible]					

Tabelle 41 : F_o/F_c-Werte von AuCl•py

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR AUCL*PY IN C2/C

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	848	927	4	8	0	54	72	-4	4	1	312	304	-8	0	2	441	448	-2	4	2	444	463
4	0	0	542	536	6	8	0	270	262	0	4	1	423	-447	-6	0	2	954	1038	0	4	2	430	426
6	0	0	38	10	1	9	0	485	-493	2	4	1	643	-658	-4	0	2	1249	1279	2	4	2	316	329
8	1	0	177	154	3	9	0	397	-383	4	4	1	345	-316	-2	0	2	963	929	4	4	2	265	315
5	1	0	82	-101	0	0	1	386	-382	6	4	1	107	-62	2	0	2	285	261	6	4	2	249	237
7	1	0	372	-387	-9	1	1	73	74	8	4	1	177	193	8	0	2	222	235	8	4	2	226	215
9	1	0	316	-319	-7	1	1	146	152	-7	5	1	290	285	-9	1	2	56	-69	-9	5	2	228	-214
0	2	0	62	-18	-5	1	1	99	111	-5	5	1	204	197	-7	1	2	172	199	-7	5	2	292	-279
2	2	0	401	-396	-3	1	1	48	42	-1	5	1	90	-99	-5	1	2	274	303	-5	5	2	313	-300
4	2	0	360	-359	1	1	1	176	-185	1	5	1	249	-279	-3	1	2	330	325	1	5	2	315	-299
6	2	0	525	-518	3	1	1	148	-149	3	5	1	348	-362	-1	1	2	196	189	3	5	2	184	-225
8	2	0	536	-529	5	1	1	88	-103	5	5	1	207	-227	1	1	2	194	-171	5	5	2	199	-181
1	3	0	468	525	9	1	1	73	60	-8	6	1	279	255	3	1	2	358	-368	7	5	2	120	-128
3	3	0	340	339	-10	2	1	122	125	-6	6	1	323	291	5	1	2	416	-419	-8	6	2	259	-239
9	3	0	72	-41	-8	2	1	193	200	-4	6	1	123	96	7	1	2	358	-356	-6	6	2	386	-367
0	4	0	476	486	-6	2	1	229	253	0	6	1	151	-143	-10	2	2	322	-348	-4	6	2	330	-372
2	4	0	477	475	-4	2	1	72	74	2	6	1	356	-363	-8	2	2	260	-265	-2	6	2	390	-414
4	4	0	381	374	-2	2	1	50	6	4	6	1	206	-200	-6	2	2	151	-158	0	6	2	319	-314
6	4	0	296	271	0	2	1	268	-257	6	6	1	141	-128	-4	2	2	282	-284	2	6	2	149	-159
8	4	0	229	226	2	2	1	131	-117	-7	7	1	217	198	-2	2	2	423	-401	4	6	2	79	-95
1	5	0	325	-345	4	2	1	203	-226	-5	7	1	185	189	0	2	2	434	-405	-7	7	2	117	90
3	5	0	337	-345	6	2	1	162	-167	-3	7	1	93	83	2	2	2	490	-479	-3	7	2	40	-59
5	5	0	288	-280	8	2	1	59	-16	-1	7	1	97	-95	4	2	2	686	-646	-1	7	2	162	150
7	5	0	214	-191	-9	3	1	223	224	1	7	1	224	-245	6	2	2	706	-699	1	7	2	424	431
0	6	0	436	-413	-7	3	1	391	422	3	7	1	253	-233	8	2	2	499	-492	5	7	2	518	479
2	6	0	407	-418	-5	3	1	365	377	5	7	1	95	-97	-7	3	2	277	289	-6	8	2	164	-152
4	6	0	308	-296	-3	3	1	101	100	-6	8	1	101	94	-5	3	2	383	403	-4	8	2	170	-163
6	6	0	159	-169	-1	3	1	168	-213	-4	8	1	76	38	-3	3	2	444	469	-2	8	2	126	-122
8	6	0	65	-34	3	3	1	471	-476	-2	8	1	34	-11	1	3	2	198	153	0	8	2	94	82
3	7	0	69	126	5	3	1	224	-226	0	8	1	90	-90	5	3	2	42	-10	2	8	2	306	287
5	7	0	383	353	7	3	1	98	43	2	8	1	95	-79	7	3	2	83	12	4	8	2	343	331
7	7	0	511	471	9	3	1	215	195	1	9	1	112	-13	-8	4	2	293	300	-5	9	2	441	-417
0	8	0	274	-274	-8	4	1	368	331	0	10	1	98	83	-6	4	2	382	392	-3	9	2	433	-447
2	8	0	150	-125	-6	4	1	535	527	-10	0	2	75	70	-4	4	2	401	409	-1	9	2	393	-395

Fortsetzung Tabelle 41 :

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR AUCL*PY IN C2/C

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	9	2	256	-270	4	4	3	184	178	-9	1	4	209	235	-5	5	4	301	-298	-4	2	5	213	-201
-2	10	2	155	-145	6	4	3	346	348	-7	1	4	366	367	-3	5	4	268	-280	-2	2	5	212	-202
0	10	2	59	-58	-9	5	3	239	244	-5	1	4	140	131	-1	5	4	271	-259	0	2	5	140	120
-9	1	3	80	68	-7	5	3	116	75	-3	1	4	193	-181	1	5	4	194	-194	2	2	5	193	160
-7	1	3	32	35	-5	5	3	84	-102	-1	1	4	481	-452	3	5	4	150	-149	4	2	5	279	260
-5	1	3	36	-68	-3	5	3	289	-301	1	1	4	596	-595	5	5	4	152	-161	6	2	5	193	197
-3	1	3	166	-151	-1	5	3	346	-368	3	1	4	332	-343	-8	6	4	383	-359	-9	3	5	163	-175
-1	1	3	200	-200	1	5	3	276	-275	5	1	4	153	-153	-6	6	4	333	-321	-7	3	5	410	-396
5	1	3	129	89	5	5	3	132	113	7	1	4	150	136	-4	6	4	270	-276	-5	3	5	420	-386
7	1	3	145	142	7	5	3	208	285	-8	2	4	174	-178	-2	6	4	138	-152	-3	3	5	206	-191
-10	2	3	154	151	-8	6	3	172	166	-6	2	4	210	-195	0	6	4	101	-89	-1	3	5	87	80
-8	2	3	71	80	-4	6	3	96	-95	-4	2	4	426	-382	2	6	4	47	-20	1	3	5	314	339
-4	2	3	122	-99	-2	6	3	340	-356	-2	2	4	577	-505	-5	7	4	159	168	3	3	5	325	322
-2	2	3	155	-120	0	6	3	265	-247	0	2	4	1013	-942	-3	7	4	409	440	5	3	5	211	196
0	2	3	396	-363	2	6	3	150	-136	2	2	4	799	-724	-1	7	4	586	601	-8	4	5	408	-361
2	2	3	214	-209	6	6	3	240	234	4	2	4	624	-600	1	7	4	558	567	-6	4	5	579	-557
6	2	3	215	208	-7	7	3	72	98	6	2	4	301	-293	3	7	4	394	389	-4	4	5	350	-325
8	2	3	243	227	-5	7	3	101	-78	-9	3	4	317	343	-6	8	4	70	-125	-2	4	5	52	-47
-9	3	3	305	320	-3	7	3	212	-226	-7	3	4	395	396	-4	8	4	94	81	0	4	5	284	273
-7	3	3	110	149	-1	7	3	261	-249	-5	3	4	310	303	-2	8	4	284	299	2	4	5	458	408
-5	3	3	193	-177	-4	8	3	66	-45	1	3	4	54	-56	0	8	4	462	450	4	4	5	240	225
-3	3	3	457	-474	-2	8	3	91	-85	5	3	4	161	144	2	8	4	360	338	6	4	5	112	99
-1	3	3	478	-504	4	8	3	41	17	7	3	4	213	222	-5	9	4	341	-350	-9	5	5	147	-167
1	3	3	260	-255	-5	9	3	48	9	10	4	4	258	269	-3	9	4	218	-247	-7	5	5	260	-256
3	3	3	78	70	-1	9	3	77	5	-8	4	4	351	362	-1	9	4	126	-99	-5	5	5	300	-297
5	3	3	233	218	-10	0	4	658	695	-6	4	4	422	405	-9	1	5	65	-62	-3	5	5	252	-248
7	3	3	281	294	-8	0	4	893	891	-4	4	4	385	389	-7	1	5	178	-164	-1	5	5	105	-76
-10	4	3	304	282	-6	0	4	1067	900	-2	4	4	334	320	-5	1	5	184	-172	1	5	5	179	182
-8	4	3	273	305	-4	0	4	559	501	0	4	4	336	314	-3	1	5	112	-116	3	5	5	363	349
-6	4	3	47	-44	-2	0	4	239	251	2	4	4	293	288	3	1	5	131	129	5	5	5	279	277
-4	4	3	329	-330	2	0	4	193	192	4	4	4	258	270	5	1	5	124	110	-8	6	5	191	-176
-2	4	3	659	-669	4	0	4	384	363	6	4	4	272	267	-10	2	5	54	-23	-6	6	5	273	-276
0	4	3	452	-424	6	0	4	553	541	-9	5	4	226	-251	-8	2	5	87	-98	-4	6	5	183	-184
2	4	3	68	-53	-11	1	4	128	130	-7	5	4	315	-291	-6	2	5	276	-263	-2	6	5	104	-106

Fortsetzung Tabelle 41 :

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR AUCL*PY IN C2/C

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	6	5	82	59	-4	2	6	676	-666	-1	7	6	407	404	-9	5	7	339	-309	-6	2	8	735	-708
2	6	5	320	295	-2	2	6	773	-721	1	7	6	218	201	-7	5	7	230	-239	-4	2	8	590	-606
4	6	5	199	223	0	2	6	675	-665	-6	8	6	234	309	-5	5	7	88	-44	-2	2	8	423	-401
-7	7	5	190	-188	2	2	6	443	-433	-4	8	6	339	350	-3	5	7	196	195	-9	3	8	49	-16
-5	7	5	174	-202	4	2	6	128	-131	-2	8	6	357	343	-1	5	7	364	361	-5	3	8	43	38
-3	7	5	93	-104	-9	3	6	232	224	0	8	6	222	203	1	5	7	316	323	-3	3	8	209	179
1	7	5	217	169	-5	3	6	32	9	-11	1	7	112	-114	3	5	7	147	133	-1	3	8	295	295
3	7	5	168	166	-3	3	6	62	-24	-9	1	7	128	-131	-8	6	7	241	-222	1	3	8	294	304
-6	8	5	113	-114	3	3	6	248	274	-7	1	7	154	-113	-6	6	7	87	-73	3	3	8	208	210
-4	8	5	84	-62	5	3	6	231	237	-5	1	7	59	-18	-4	6	7	32	36	-8	4	8	239	222
-2	8	5	56	-32	-10	4	6	289	280	-1	1	7	151	151	-2	6	7	320	301	-6	4	8	253	241
0	8	5	77	54	-8	4	6	326	291	1	1	7	130	122	0	6	7	302	281	-4	4	8	282	272
2	8	5	63	56	-6	4	6	301	280	3	1	7	77	31	2	6	7	197	179	-2	4	8	330	328
-1	9	5	61	20	-4	4	6	330	317	5	1	7	71	-39	-7	7	7	141	-117	0	4	8	331	314
-10	0	6	655	662	-2	4	6	298	302	10	2	7	176	-157	-5	7	7	53	35	2	4	8	278	280
-8	0	6	406	395	0	4	6	305	278	-8	2	7	170	-178	-3	7	7	193	155	-9	5	8	185	-160
-4	0	6	102	-82	2	4	6	330	310	-6	2	7	124	-105	-1	7	7	173	183	-7	5	8	163	-143
-2	0	6	206	198	4	4	6	259	266	-2	2	7	197	174	1	7	7	109	105	-5	5	8	164	-158
0	0	6	429	428	-9	5	6	251	-236	0	2	7	350	348	-2	8	7	78	49	-3	5	8	217	-207
2	0	6	498	492	-7	5	6	259	-232	4	2	7	40	38	-10	0	8	48	33	-1	5	8	265	-240
4	0	6	656	614	-5	5	6	247	-224	-9	3	7	319	-314	-8	0	8	66	-3	1	5	8	271	-268
6	0	6	559	526	-3	5	6	187	-166	-7	3	7	170	-174	-4	0	8	377	374	-8	6	8	33	-20
-11	1	6	217	210	-1	5	6	178	-157	-5	3	7	101	93	-2	0	8	511	525	-4	6	8	113	-93
-9	1	6	82	73	1	5	6	239	-205	-3	3	7	313	317	0	0	8	902	881	-2	6	8	232	-223
-7	1	6	217	-197	3	5	6	229	-236	-1	3	7	358	358	2	0	8	531	532	0	6	8	307	-301
-5	1	6	398	-371	-8	6	6	225	-216	1	3	7	244	235	-9	1	8	302	-295	-5	7	8	348	349
-3	1	6	474	-467	-6	6	6	117	-119	3	3	7	109	41	-7	1	8	487	-473	-3	7	8	193	179
-1	1	6	394	-409	-4	6	6	111	-91	10	4	7	325	-314	-5	1	8	348	-356	-1	7	8	71	67
1	1	6	139	-131	-2	6	6	48	-24	-8	4	7	375	-348	-3	1	8	78	-92	-7	1	9	107	91
3	1	6	109	99	0	6	6	92	-80	-4	4	7	201	190	-1	1	8	122	134	-5	1	9	133	136
5	1	6	217	219	2	6	6	236	-209	-2	4	7	438	412	1	1	8	317	328	-3	1	9	94	92
-10	2	6	178	-183	-7	7	6	366	371	0	4	7	324	294	3	1	8	198	203	1	1	9	101	-87
-8	2	6	327	-325	-5	7	6	524	526	2	4	7	113	108	-10	2	8	416	-395	-10	2	9	76	-57
-6	2	6	610	-575	-3	7	6	524	552	4	4	7	50	-23	-9	2	8	603	-567	-8	2	9	73	37

Fortsetzung Tabelle 41 :

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR AUCL*PY IN C2/C ADAMS OKTOBER 79 PAGE 4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-5	2	9	266	256	-8	4	9	247	224	-2	6	9	194	169	1	1	10	65	89	-4	4	10	274	280
-4	2	9	274	266	-6	4	9	370	367	-8	0	10	272	289	-8	2	10	480	-464	-2	4	10	286	278
-2	2	9	252	242	-4	4	9	241	236	-6	0	10	602	620	-6	2	10	261	-267	-5	5	10	215	-233
0	2	9	68	-33	-2	4	9	117	93	-4	0	10	602	644	-4	2	10	117	-134	-3	5	10	240	-278
2	2	9	139	-137	0	4	9	97	-82	-2	0	10	511	540	-7	3	10	159	149	-7	1	11	90	87
-9	3	9	122	118	-7	5	9	183	176	0	0	10	382	412	-5	3	10	217	248	-5	1	11	41	12
-7	3	9	286	289	-5	5	9	305	301	-9	1	10	252	-248	-3	3	10	270	281	-6	2	11	164	166
-5	3	9	310	319	-3	5	9	282	285	-7	1	10	59	-53	-1	3	10	229	238	-2	2	11	141	-139
-3	3	9	200	196	-1	5	9	169	144	-5	1	10	144	128	-8	4	10	251	252	-7	3	11	182	212
-1	3	9	108	63	-6	6	9	278	261	-3	1	10	231	246	-6	4	10	275	278	-3	3	11	140	-120
1	3	9	158	-140	-4	6	9	246	245	-1	1	10	223	254										

7. Liste der verwendeten Rechenprogramme

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme verwendet:

GIVER	Algol-Programm zur Berechnung theoretischer Beugungswinkel und zur Verfeinerung von Gitterkonstanten, K. KROGMANN, Karlsruhe 1967
MONO	Basic-Programm zur Indizierung von Pulveraufnahmen monokliner Substanzen, H.-N. ADAMS und I. WALKER, Tübingen 1979
VISSER	Automatisches Indizier-Programm nach P.M. DE WOLFF [17] zur Bestimmung der Gitterdaten aus Pulveraufnahmen, von J.W. VISSER, Delft [99]
MOLGEO	Algol-Programm zur Berechnung "bester" Ebenen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate sowie von Winkeln zwischen Flächen bzw. Geraden, von W. RUTTEN, H. GEISE und B. HESPER, Laboratorium voor Kristallchemie der Rijksuniversiteit, Utrecht 1963
CAD 4-LP	Algol-Programm zur Lorentz- und Polarisationskorrektur der Meßwerte aus dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Firma ENRAF-NONIUS, von U. MÜLLER und M. WEISHAUPT, Marburg/ Tübingen 1971/1976
SHELX-76	Fortran-Programm für Kristallstrukturbestimmungen, von G. SHELDRICK, Cambridge 1976
TAALAB	Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen, sowie zur Berechnung von Abständen und Winkeln, von R. FUCHS, Tübingen 1977

ORTEP Fortran-Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen mit Hilfe eines off-line Magnetband-Zeichengeräts, von C.K. JOHNSON, Oak Ridge National Laboratory Tennesse 1965

STRANSO Fortran-Programm zur Umwandlung von SHEL-Ausgabedaten in ORTEP-Eingabedaten, H.-N. ADAMS, Tübingen 1979

Die Rechnungen und Zeichnungen mit dem Programm TAALAB wurden an der Rechenanlage CDC 3300, die Rechnungen und Zeichnungen mit allen übrigen Programmen auf der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.

8. Zusammenfassung

Gold(III)halogenide reagieren mit Ammoniak unter Bildung amorpher explosiver Niederschläge wechselnder Zusammensetzung. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Klärung der Konstitution dieser sogenannten Knallgoldniederschläge, als deren Bestandteil bisher nicht charakterisierte Goldamido-, Goldimido- und Goldnitrido-Verbindungen vermutet wurden.

Neben den Gold(III)chloriden reagiert auch das Tetramminogold(III)nitrat, $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$, mit Basen zu Knallgold. Die vorliegenden UV-spektroskopischen Messungen weisen auf Amidokomplexe als Zwischenprodukte hin. Diese können jedoch aufgrund der Kondensationsreaktionen zu Knallgold nicht in Substanz isoliert werden. Die Verwendung des ammoniakanalogen Ethylendiamins als Komplexliganden gestattet es jedoch ausgehend vom $[Au(en)_2]Cl_3$, durch Einwirkung von Basen, entsprechende Amidokomplexe, $[Au(en)(en-H)]Cl_3$ und $[Au(en_2-2H)]Cl$ zu isolieren und analytisch sowie schwingungsspektroskopisch zu charakterisieren. Die Analogie der Reaktionen $[Au(NH_3)_4]^{3+}$ + Base sowie $[Au(en)_2]^{3+}$ + Base ergibt sich aus den UV-spektroskopischen Messungen. Unter schärferen Bedingungen läßt sich auch von Ethylendiaminkomplexen ein polymeres, amorphes Produkt isolieren.

Die UV- sowie schwingungsspektroskopischen und analytischen Untersuchungen führen zum Ergebnis, daß für das Knallgold eine polymere Struktur anzunehmen ist, in der die Metallzentren über μ_3-NH- bzw. μ-NH_2-Brücken verknüpft sind. Die Stickstoffliganden besitzen dabei, wie in analogen Hg-Verbindungen, die Koordinationszahl 4. Absorptionsbanden für μ-NH-Brücken mit 3-fach koordiniertem Stickstoff treten in den Schwingungsspektren nicht auf. Unter Berücksichtigung gleichzeitig ablaufender Hydrolysereaktionen kann das aus wässrigen Lösungen dargestellte Knallgold als partielles Hydrolyseprodukt der polymeren Verbindung $^3_\infty[Au_2(\mu_3\text{-}NH)_2(\mu\text{-}NH)]Cl$ formuliert werden. Die Explosivität des Knallgoldes ist dabei auf die Ausbildung der verbrückenden

Stickstoffgruppen zurückzuführen. Außerdem ist die Explosivität eine Funktion des Gegenions.

Monomethylamin ergibt mit Gold(III)halogeniden knallgoldanaloge Fällungen, nicht dagegen Monoalkylamine mit großen Alkylresten und Dialkylamine. Die Ausbildung von Amidobrücken ist in diesen Fällen nicht mehr möglich.

Durch die Blockierung zweier Koordinationsstellen am Au(III), mit CH_3-Gruppen, ist die Zahl der möglichen Kondensationsreaktionen bei der Umsetzung von Gold(III)salzen mit Ammoniak beschränkt und man erhält definierte kristalline Produkte. Das Dimethylgold(III)jodid reagiert mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zu der neuen Verbindung $[(CH_3)_2AuNH_2]_4$, dem ersten definierten und kristallinen Gold(III)amid. Wie schwingungsspekrtoskopisch, sowie aufgrund des Molekulargewichts zu folgern ist, bildet das Dimethylgold(III)amid im Festkörper ringförmige, tetramere Einheiten mit über NH_2-Brücken verknüpften, quadratisch planar koordinierten Goldatomen.

Im weiteren Teil der vorliegenden Arbeit erfolgte die röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchung von Gold-Pyridin- und Gold-Ammin-Verbindungen.

Die Tetrachlorogoldsäure reagiert in saurem Milieu mit Pyridin zum Pyridinium-Tetrachloroaurat. Dieses kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/m mit den Gitterkonstanten a = 1088,b pm, b = 1149,0 pm, c = 401,5 pm, β = 101,1° und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt statistisch orientierte Pyridinium-Kationen und quadratisch planare $AuCl_4^-$-Anionen. Im Gegensatz zu den Alkali-Tetrahalogenoauraten tritt hier keine Ergänzung der quadratisch planaren Koordination des Au(III) zum gestreckten Oktaeder ein. In Analogie zum Ammonium-Tetrachloroaurat zeigt sich auch beim $[Hpy]^+[AuCl_4]^-$ ein thermischer Abbau unter HCl-Abspaltung zum neutralen Komplex $AuCl_3 \cdot py$.

Durch Auflösen des $AuCl_3 \cdot py$ in Pyridin kann nur noch ein Chlorligand durch Pyridin substituiert werden. In feuchtem Pyridin enthält man das $[Aupy_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 1319{,}5$ pm, $b = 1260{,}0$ pm, $c = 823{,}1$ pm, $\beta = 95{,}8^{\circ}$ und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Strukturbestimmung ergibt isolierte $[Aupy_2Cl_2]^+$-Kationen mit transständigen Liganden und einer Ergänzung der quadratisch planaren Koordination des Au(III) zu einem stark gestreckten Oktaeder durch ein Cl^--Ion sowie ein H_2O-Molekül. Die einzelnen oktaedrischen Einheiten sind über schwache Wasserstoffbrücken verknüpft.

Auch vom formal zweiwertigen Goldchlorid konnte ein 1:1 Pyridinaddukt erhalten werden. Wie aus der schwingungsspektroskopischen Analyse zu folgern ist, handelt es sich um die ionisch aufgebaute, gemischtvalente Verbindung $[Aupy_2Cl_2]^+[AuCl_2]^-$.

Das Pyridinaddukt des Gold(I)chlorids, $AuCl \cdot py$, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit den Gitterkonstanten $a = 1457{,}9$ pm, $b = 1324{,}2$ pm, $c = 1527{,}0$ pm, $\beta = 117{,}16^{\circ}$ und 16 Formeleinheiten $AuCl \cdot py$ in der Elementarzelle. Es ist, wie eine Strukturanalyse ergibt, ionisch als $[Aupy_2]^+[AuCl_2]^-$ aufgebaut. Von besonderem Interesse sind die schwachen Gold(I)-Gold(I)-Bindungen zwischen je zwei Kationen bzw. den Anionen und Kationen. Der kürzeste beobachtete Au-Au-Abstand beträgt 324,9 pm.

Auch im Gold(I)chlorid-Ammoniakat, $AuCl \cdot 2NH_3$, das aus dem $AuCl \cdot py$ durch Umsetzung in flüssigem NH_3 gewonnen wird, sind aufgrund des FIR-Spektrums Gold(I)-Gold(I)- Kontakte zu fordern. Das $AuCl \cdot 2NH_3$ ist ebenfalls ionisch als $[Au(NH_3)_2]Cl$ zu formulieren.
Mit flüssigem Ammoniak können unter Druck Kristalle höherer Ammoniakate, $AuCl \cdot xNH_3$ ($x = 6$ oder 12), erhalten werden.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

[1] D.BREITINGER u. K.BRODERSEN, Angew.Chem. 9, 357 (1970)

[2] D.GRDENIC, Quart.Rev.Chem.Soc. 19, 303 (1965)

[3] E.WEITZ, Lieb.Ann. 410, 177 (1915)

[4] M.WEISHAUPT u. J.STRÄHLE, Z.Naturforsch. 31b, 554 (1976)

[5] L.H.SKIBSTED u. J.BJERRUM, Acta Chem.Scand. A28, 740 (1974)

[6] J.STRÄHLE, J.GELINEK u. M.KÖLMEL, Z.Anorg.Allg.Chem. 456, 241 (1979)

[7] L.H.SKIBSTED, Acta Chem.Scand. A33, 113 (1979)

[8] GMELIN, Handbuch der anorg.Chemie Bd. 61 [B1], 8.Aufl. S.143

[9] R.JUZA u. H.HAHN, Z.Anorg.Chem. 241, 172 (1939)

[10] E.C.FRANKLIN, J.Amer.Chem.Soc. 34, 1501 (1912)

[11] GMELIN, Handbuch der anorg.Chemie, Bd.62, 8.Aufl. (1954) S.94/98

[12] J.DUMAS, Ann.chim.phys. 44, 167 (1840)

[13] F.RASCHIG, Lieb.Ann. 235, 341 (1886)

[14] P.B.BLOCK u. J.C.BAILER, J.Amer.Chem.Soc. 73, 4722 (1951)

[15] W.H.BRADDLEY, F.BASOLO, H.B.GRAY, C.NOLTING u. A.J.POE, Inorg.Chem. 2, 921 (1963)

[16] A.K.GANGOPADHAYAY u. A.CHAKROVORTTY, J.chem.phys. 35, 2206 (1961)

[17] P.M.DE WOLFF, Acta Crystallogr. 10, 590 (1957)

[18] K.NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorg. and word. Compounds, Wiley-Interscience, New York, London (1970)

[19] W.BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspekrtoskopie Dr. D.Steinkopf-Verlag, Darmstadt, 2.Aufl. 1957

[20] J.R.WIESNER u. E.C.LINGAFELTER, Inorg. hem. 5, 1770 (1966)

[21] A.NAKAHARA, I.SAITO u. H.K.KUROYA, Bull.Chem.Soc.Jap. 25, 331 (1952)

[22] D.B.POWELL u. N.SHEPPARO, Spectrochim. Acta 17, 68 (1960)

[23] G.W.WATT u. S,KLETT, Inorg.Chem. 5, 1278 (1966)

[24] Y.OMURA, I.NAKAGAWA u. T.SHIMANOUCHI, Spectrochim. Acta 27A, 1153 (1971)

[25] R.W.BERG u. K.RASMUSSEN, Spectrochim. Acta 30A, 1881 (1974)

[26] Z.GABELICA, Spectrochim. Acta 32A, 337 (1976)
[27] Y.OMURA, I.NAKAGAWA u. T.SHIMANOUCHI, Spectrochim. Acta 27A, 2227 (1971)
[28] H.-N.ADAMS, Diplomarbeit, Tübingen (1976)
[29] K.-TH.WILKE, Kristallzüchtung, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,Berlin (1973)
[30] H.K.HENISCH, Crystalgrowth in Gels, Pennsylvania State University Press, London (1970)
[31] G.W.WATT u. W.C.FERNELIUS, J.Am.Chem.Soc. 61, 1692 (1939)
[32] K.BRODERSEN u. H.J.BECHNER, Berichte 89, 1487 (1956)
[33] W.RÜDORFF u. K.BRODERSEN, Z.Anorg.Allg.Chem. 270, 145 (1952); 274, 323 (1953); 275, 141 (1954); Angew.Chem. 64, 617 (1952); Z.Naturforsch. 9b, 164 (1954)
[34] W.N.LIPSCOMB, Anal.Chem. 25, 737 (1953); Acta Crystallogr. 4, 156 (1951)
[35] O.SCHMITZ-DUMONT, J.PILZECKER u. H.F.PIEPENBRINK, Z.Anorg. Allg.Chem. 248, 175 (1941)
[36] G.W.A.FOWLES, Progress in Inorg.Chemistry, 6, 1 (1964)
[37] J.VAN DER ELSKEN u. D.W.ROBINSON, Spectrochim. Acta 17, 1249 (1961)
[38] P.G.JONES, H.RUMPEL, E.SCHWARZMANN, G.M.SCHELDRICK u. H.PAULUS, Acta Crystallogr. B35, 1435 (1979)
[39] P.G.JONES, H.RUMPEL, E.SCHWARZMANN u. G.M.SCHELDRICK, Acta Crystallogr. B35, 2380 (1979)
[40] G.KORTÜM, Einführung in die Chem. Thermodynamik, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen (1966)
[41] ULLMANNS Encyclopädie der techn.Chemie, Band 8, Urban u. Schwarzenberg München-Berlin (1957)
[42] V.ROTHMUND u. G.KORNFELD, Z.Anorg.Chem. 103, 129 (1918); 108, 215 (1919)
[43] I.NAKAGAWA, R.B.PENLAND, S.MIZUSHIMA, T.J.LANE u. J.V.QUAGLIANO, Spectrochim. Acta 9, 199 (1957)
[44] W.HIEBER u. H.BEUTNER, Z.Anorg.Chem. 317, 63 (1962)
[45] D.J.HEWKIN u. W.P.GRIFFITH, J.chem.Soc. [A] 1966, 472
[46] E.SCHWARZMANN u. E.FELLWOCK, Z.Naturforsch. 26b, 1369 (1971)
[47] O.GLEMSER, Nature 183, 1476 (1959)
[48] L.R.OCONE, Structure reports 20, 607 (1956)

[49] W.J.LOUW u. D.J.A.DE WAAL, Inorg.Chim.Acta 28, 35 (1978)
[50] J.M.SMITH, L.H.JONES, I.K.KRESSIN u. R.A.PENNEMAN, Inorg. Chem. 4, 369 (1965)
[51] H.HAGNAUER, G.C.STOCCO u. R.S.TOBIAS, J. of Organom.Chem. 46, 179 (1972)
[52] G.E.GLASS, J.M.KONNERT, M.G.MILES, D.BRITTON, R.S.TOBIAS J.Amer.Chem.Soc. 90, 1131 (1968)
[53] W.BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leopold Voss, Leipzig (1934)
[54] W.WERNER, Dissertation, Tübingen (1978)
[55] J.STRÄHLE u. H.BÄRNIGHAUSEN, Z.Naturforsch. 25b, 1186 (1970)
[56] L.PAULING, The nature of the chemical Bond, Cornett University Press, New York 1960
[57] J.NEUGEBÜSER u. H.WONDRATSCHEK, Maximal Susgroups of the Space Groups, Karlsruhe-Kiel (1977)
[58] G.SLEATER, Dissertation, Freiburg 1968
[59] N.ELLIOT u. L.PAULING, J.Amer.Chem.Soc. 60, 1864 (1938)
[60] T.BOSCHI, B.CROCIANI, L.CATTALINI u. G.MARGANGONI, J.Chem. Soc. [A], 1970, 2408
[61] A.SABATINI, L.SACCONI u. V.SCHETTINO, Inorg.Chem. 3, 1775 (1964)
[62] C.J.E.KEMPSTER u. H.LIPSON, Acta Crystallogr. B28, 3674 (1972)
[63] J.C.M.T.EIJNDHOVEN u. G.C.VERSCHOOR, Mat.Res.Bull. 9, 1667 (1974)
[64] WELLS Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1975)
[65] W.KUCHEN, D.MOOTZ, H.SOMBERG, H.WUNDERLICH u. H.-G. WUSSOW, Angew.Chem. 90, 903 (1978)
[66] M.S.KHARASCH u. H.S.ISBELL, J.Amer.Chem.Soc. 52, 2922 (1930)
[67] D.B.DELL'AMICO, F.CALDERAZZO u. F.MARCHETTI, J.Chem.Soc. 1976, 1829
[68] F.HERRMANN, Ber. 38, 2813 (1905)
[69] G.A.BOWMAKER u. R.WHITING, Aust.J.Chem. 29, 1407 (1976)
[70] F.H.BRAIN, C.S.GIBSON, J.A.J.JARVIS, R.F.PHILLIPS, H.M.POWELL u. A.TYABJI, J.Chem.Soc. 1952, 3686
[71] R.ROULET, N.Q.LAN, W.R.MASON u. G.P.FENSKE, Helv.Chim. Acta 56, 2405 (1973)
[72] International Tables Band I, 1969

[73] N.C.BAENZINGER, W.E.BENNET u. O.M.SOBOROFF, Acta Crystallogr. B32, 962 (1976)

[74] G.J.ARAI, Rec.Trav.Chim. 81, 307 (1962)

[75] F.W.B.EINSTEIN u. R.RESTIVO, Acta Crystallogr. B31, 624 (1975)

[76] J.J.GUY, P.G.JONES, H.J.MAYS u. G.M.SHELDRICK, J.Chem. Soc. [Dalton Trans.]8. (1977)

[77] R.HESSE u. P.JENNISCHE, Acta chim.Scand. 26, 3855 (1972)

[78] H.RUBEN, A.Z.ALKIN, M.O.FALTENS u. D.H.TEMPLETON, Inorg. Chem. 13, 1836 (1974)

[79] P.W.R.CORFIELD u. M.M.SHEARER, Acta Crystallogr. 23, 156 (1957)

[80] J.STRÄHLE, K.-P.LÖRCHER, Z.Naturforsch. 29b, 266 (1974)

[81] H.RUBEN, A.ZALKIN, M.O.FALTENS u. D.H.TEMPLETON, Inorg. Chem. 13, 1836 (1974); M.G.B.DREW u. M.J.RIEDL, J.Chem. Soc. [Dalton] 1973, 52

[82] A.MÜLLER, H.DORNFELD, G.HENKEL, B.KREBS u. M.P.A.VIEGERS, priv. Mitteilung (1979); Angew.Chem. 90, 57 (1978)

[83] H.JAGODZINSKI, Z.Krist. 112, 80 (1959); A.WEISS u. A.WEISS, Z.Naturforsch. 11b, 604 (1956)

[84] H.SCHMIDBAUER, J.R.MANDL, A.FRANK u. G.HUTTNER, Chem.Ber. 109, 466 (1976); 110, 1748 (1977)

[85] S.ESPERAS, Acta Chem.Scand. [Ser.A], A30, 527 (1976)

[86] S.L.Lawton, W.J.ROHRBAUGH u. G.T.KOKOTAILO, Inorg.Chem. 11, 2227 (1972)

[87] P.BELLON, M.MANASSERO u. M.SANGONI, J.Chem.Soc. [Dalton] 1973, 2423

[88] P.K.MEHROTA u. R.HOFFMANN, Inorg.Chem. 17, 2187 (1978)

[89] F.MEYER, Compt.rend. 143, 280 (1906)

[90] W.BILTZ u. W.WEIN, Z.Anorg.Chem. 148, 192 (1925)

[91] D.M.ADAMS, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold, Publishers Ltd. London (1967)

[92] GMELIN, Handbuch der anorg.Chemie, Band 62, 8.Aufl. S.346; 643 (1954)

[93] T.MUNDORF u. K.DEHNICKE, Z.Naturforsch. 28b, 506 (1973)

[94] GMELIN, Handbuch der anorg.Chemie, Bd. 62, 8.Aufl. (1954) S.732

[95] C.S.GIBSON u. W.M.COLLES, J.Chem.Soc. 1931, 2408
[96] F.H.BRAUN u. C.S.GIBSON, J.Chem.Soc. 1939, 762
[97] W.SCHÖNINGER, Mikrochim.Acta 1955, 123
[98] Application Bulletin, A53, Metrohm
[99] J.W.VISSER, J.Appl.Cryst. 2, 89 (1969)
[100] D.T.CROMER u. J.B.MANN, Acta Crystallogr. A24, 321 (1968)

LEBENSLAUF

Am 7. März 1949 wurde ich als Sohn der Eheleute Manfred Adams und Anna-Maria Adams, geb. Klimt, in Elgersburg (Thüringen) geboren. Mit meinen Eltern übersiedelte ich 1950 nach Tuttlingen (Baden-Württemberg), wo ich die Grundschule und das Gymnasium besuchte und 1968 das Abitur ablegte. Danach begann ich im selben Jahr das Chemiestudium an der Universität in Tübingen. Die Diplomvorprüfung legte ich 1971 ab. Von August 1972 bis Juni 1973 konnte ich, dank eines Stipendiums des DAAD, mein Studium an der Universität Paul-Sabatier in Toulouse (Frankreich) fortsetzen. Nach meiner Rückkehr an die Universität Tübingen legte ich im Mai 1975 die Diplomprüfung ab.

Unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Joachim Strähle fertigte ich von September 1975 bis April 1976 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Tübingen meine Diplomarbeit an, der sich in der Zeit von Mai 1976 bis August 1979 die Doktorarbeit über das Thema: „Darstellung und strukturelle Untersuchung von Gold-Stickstoffverbindungen, ein Beitrag zur Klärung der Konstitution des Knallgolds“ anschloß.

Seit September 1976 bin ich wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.

Im Juli 1975 heiratete ich die Logopädin Isabelle Sorbé. Wir haben ein Kind.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Professoren und Dozenten

D.Babel, E.Bayer, M.Capdecomme, W.Braun, G.Häfelinger, Y.Jeannin, S.Kemmler-Sack, H.Kessler, G.Kortüm, W.Kraus, H.Krüger, D.Krug, E.Lindner, I.-P.Lorenz, J.Mathieu, H.Mauser, E.Müller, D.Oelkrug, H.Oberhammer, G.Pausewang, R.Poilblanc, A.Rieker, W.Rüdorff, W.Rundel, W.Schweizer, F.Seelig, J.Strähle, E.Stumpp, H.Suhr, W.Voelter, D.Voigt und W.Zeil.

Citydruck · Haugerglacisstraße · 8700 Würzburg